OPTISCHE EIGENSCHAFTEN
UND
ELEKTRONENTHEORIE.

INAUGURAL-DISSERTATION
DER
KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN
ZUR
ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

VORGELEGT
AM 24. MAI 1907
VON

HEINRICH ERFLE.

VON DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN GENEHMIGTE DISSERTATION.

REFERENT: PROF. DR. H. EBERT.
KORREFERENT: PROF. DR. S. FINSTERWALDER.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1907.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINER LIEBEN MUTTER

GEWIDMET.

Die nachfolgende Bearbeitung des Themas:

„Optische Eigenschaften und Elektronentheorie“

wurde von mir unternommen auf gütige Anregung von Hrn. Prof. Dr. Ebert. Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule ausgeführt. Ich erlaube mir, an dieser Stelle Hrn. Professor Dr. Ebert meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das fördernde Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegengebracht hat.

Inhaltsübersicht.

Seite

§ 1. **Einleitung:**

Übersicht über den I. Teil der Drudeschen Abhandlung (Optische Eigenschaften und Elektronentheorie). Zweck der vorliegenden Arbeit . . . . . 9—11

§ 2. **Dispersionstheorie:**

Erklärung der vorkommenden Bezeichnungen. Brechungsindex und Absorptionsindex für die Wellenlänge $\lambda = 0$ aus den allgemeinen Dispersionsformeln der Elektronentheorie. Literatur zur elektromagnetischen Dispersionstheorie. Theoretische Zulässigkeit von Reihenentwickelungen in Dispersionsformeln für durchsichtige Medien. Angabe der wichtigsten von Drude abgeleiteten Beziehungen. Änderung der quasielastischen Kräfte mit der Temperatur bei konstantem Druck und Verschiebung der Absorptionsstreifen im Ultraviolett und Ultrarot bei einer Temperaturänderung. Veränderung des den Einfluß der ultraroten Absorptionen darstellenden Koeffizienten k der Dispersionsformel mit der Temperatur. Die Elektronentheorie fordert weder die Konstanz von $\frac{n^2-1}{d}$ noch von $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$. Zusammenstellung der Voigtschen Folgerungen aus der Elektronentheorie in bezug auf die Veränderung der optischen Eigenschaften ponderabler Körper durch mechanische und thermische Deformation 11—40

§ 3. **Dispersionsmessungen:**

Prinzip der Methode, Apparat, Dispersionsmessungen für drei Flüssigkeiten . . . . . 40—46

§ 4. **Fehlerquellen und erreichte Genauigkeit bei den Dispersionsmessungen:**

Kleiner prinzipieller Fehler der Abbeschen Methode des „in sich zurückkehrenden Strahles". Korrektion wegen der schwach prismatischen Gestalt (12″) der einen Deckplatte des Hohlprismas. Mittlerer Fehler eines Brechungsexponenten und der Dispersion. Veränderung der Neigungstangente der „Refraktionskurve" mit der Wellenlänge . . . . . 47—51

Seite

§ 5. **Konstanten der Ketelerschen Dispersionsformel für Benzol, α-Monobromnaphtalin und Methyljodid; Anwendung der Drudeschen Theorie auf diese drei Substanzen:**

Verfahren zur Bestimmung der vier Konstanten der Dispersionsformel.

A. Benzol, C_6H_6, nach meinen Messungen (404 bis 768 $\mu\mu$) und nach Messungen von H. Th. Simon (283 bis 768 $\mu\mu$).

B. α-Monobromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$.

C. Methyljodid, CH_3J.

Für jede dieser drei Flüssigkeiten wurden, soweit Beobachtungen vorhanden waren, die berechneten Absorptionsgebiete im Ultraviolett λ_v und die mit Benutzung der Dielektrizitätskonstante berechneten Absorptionsgebiete im Ultrarot mit den beobachteten verglichen. Prüfung des Additionsgesetzes der Grenzwerte p für die drei Flüssigkeiten. Grenzwerte p für die Summe schwingungsfähiger negativer Elektronen im Molekül bei Rechnung mit $\lambda = \infty$. Bemerkung über den weiteren Ausbau der Drudeschen Theorie . . . . . 51—62

§ 6. **Neuberechnung von $p.e/m$ nach Beobachtungen von Landolt, Brühl u. a. Neuberechnung von $p.e/m$ für die einzelnen Atomgruppen. Einfluß einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, Einfluß einer dreifachen Bindung. Abhängigkeit des Grenzwertes p für die Summe schwingungsfähiger negativer Elektronen pro Molekül von der Temperatur:**

Tabellen. Literatur für die benutzten Beobachtungen. Benzolderivate. $p.e/m \cdot 10^{-7}$ für einzelne Atomgruppen; Beispiele für die additive Berechnung von $p.e/m$ aus dieser Tabelle. Siliciumverbindungen; Stickstoffverbindungen. Äthylenbindungen (Doppelbindungen), Acetylenbindungen (dreifache Bindung zwischen zwei C-Atomen). Besonderes Verhalten verschiedener Moleküle mit Doppelbindung und verschiedener Benzolderivate. Einfluß von Beobachtungsfehlern auf die Grenzwerte p. Veränderung von $p.e/m$ mit der Temperatur. Dispersion des Diamanten . . . . . 62—81

§ 7. **Zusammenfassung und Schluß** . . . . . 81—83

§ 1. Einleitung.

In einer in den Annalen der Physik veröffentlichten Abhandlung hat P. Drude[1]) die Dispersion vom Standpunkte der Elektronentheorie behandelt und den Schluß gezogen, daß die Eigenschwingungen im Ultraviolett hervorgebracht werden durch die negativen Elektronen mit konstantem, sehr großen Verhältnis von Ladung zur Masse $e/m = 1{,}5.10^{7}$,[2]) daß dagegen die ultraroten Eigenschwingungen der positiv geladenen Molekülmasse oder Atomen bez. Atomgruppen mit positiver Ladung zuzuschreiben sind.

Drude knüpfte zunächst seine Rechnungen an die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel in ihrer einfachsten Gestalt

$$n^2 = b^2 + \frac{M_r}{\lambda^2 - \lambda_r^2} + \frac{M_v}{\lambda^2 - \lambda_v^2} \tag{1}$$

bez. an eine von Ketteler eingeführte abgekürzte Form derselben an:

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}, \tag{2}$$

wobei er fand, daß die Zahl der Elektronen mit der Eigenwellenlänge λ_v pro Molekül sich von gleicher Größenordnung wie die Valenzsumme ergibt, wenn man annimmt, daß die Masse dieser Elektronen gleich der auch sonst zur Elementarladung e gehörigen Masse m ist, also e/m von der Größenordnung

$$1{,}86 \cdot 10^{7} \left[\frac{\text{E.M.E.}}{\text{g-Masse}}\right].$$

---

1) P. Drude, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie, Ann. d. Phys. **14.** I. Teil p. 677—725, II. Teil p. 936—961. 1904.

2) Diesen Wert berechnet Drude, p. 711, aus der Dispersion des Wasserstoffgases; vgl. hierzu auch J. Koch, Ann. d. Phys. **17.** p. 668. 1905 (Brechungsexp. im Ultrarot).

Gleichzeitig fand Drude, daß der Koeffizient k der Formel (2), welcher den Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen auf die Dispersion darstellt, sich für Flußspat, Sylvin, Steinsalz, Quarz, Schwefelkohlenstoff, Wasser angenähert vorausberechnen läßt aus Molekulargewicht, Dichte und Valenzsumme v.[1])

Nachdem Drude diesen Zusammenhang zwischen der Valenzsumme v des Moleküls und der Zahl der im Molekül vorhandenen schwingungsfähigen Elektronen gefunden hatte, machte er sich von der in den Formeln (1) und (2) enthaltenen Annahme, daß nur eine ultraviolette Eigenschwingung vorhanden sei, frei und bewies, daß es im allgemeinen nur möglich ist, aus der Dispersion einen gewissen Grenzwert p für die Anzahl schwingungsfähiger Elektronen im Molekül zu berechnen, so daß nämlich diese Anzahl[2]) $p' \geqq p$. Er fand weiter, daß die so berechneten Grenzwerte p einen sehr deutlichen Zusammenhang mit der chemischen Konstitution zeigen, und daß es, ähnlich wie bei der Landolt-Brühlschen Molekularrefraktion[3]) möglich ist, für eine Verbindung $p.e/m$ additiv zusammenzusetzen aus den $p.e/m$ der einzelnen Atome bez. bestimmter Atomgruppen. Dabei zeigten die Benzolderivate ein besonderes Verhalten, indem bei diesen durch die eigentümliche Art der Bindung im Benzolkern die Beweglichkeit bei einigen der Elektronen stärker zurückgeht als bei anderen, d. h. die *relative* Verschiedenheit der Eigenwellenlängen der einzelnen Elektronengattungen größer wird. Außerdem stellt Drude den Satz auf: Bei den als Kationen möglichen Stoffen muß die berechnete Zahl p der Elektronen, welche durch ihre Beweglichkeit die Dispersion beeinflussen, gleich sein der Valenz oder kleiner sein; bei den Stoffen dagegen, welche als Anionen auftreten können, hängt die berechnete Zahl p der lose sitzenden Elektronen nicht mit der Valenz zusammen[4]), sondern kann, wie bei den Halogenen, wesentlich größer sein als die Valenz.[5]) Außerdem gibt Drude[6]) noch

1) Vgl. Formel (21) meiner Arbeit.

2) Bei Verbindungen, die ein Halogen Cl, Br, J, F enthalten, kann $p' > v$ sein; doch ist auch bei diesen $p' \geqq p$.

3) Z. B. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chem. 7. p. 140—193. 1891.

4) Solange diese Stoffe *nicht* als Anionen auftreten.

5) P. Drude, l. c. p. 719—723.

6) P. Drude, l. c. p. 721—723.

eine elektrische Deutung der Abeggschen Theorie[1]) der Valenz.

Es war nun von Interesse, zu sehen, welches Verhalten Substanzen, die eine sogenannte „Doppelbindung“ enthalten, zeigen, ob außerdem die von Drude gefundene Additionsregel für $p.e/m$ auch gestattet, $p.e/m$ für andere Substanzen vorauszuberechnen, die Drude noch nicht in den Kreis seiner Rechnungen gezogen hat, und ob es wirklich möglich ist, einen Koeffizienten der Dispersionsformel ohne weiteres aus Molekulargewicht, Dichte und Valenzsumme zu berechnen. Um die letztere Frage der Entscheidung näher zu bringen, habe ich für Benzol, α-Monobromnaphtalin und Methyljodid die Brechungsexponenten im sichtbaren Spektrum gemessen und versucht, die gemessenen Werte durch die Kettelersche Dispersionsformel (2) darstellen. Für diese drei Substanzen waren die Konstanten der Formel (2) noch nicht bestimmt[2]), dagegen die Konstanten einer dreikonstantigen Formel ($k = 0$) von Martens[3]) für Benzol und Monobromnaphtalin berechnet nach Beobachtungen von H. Th. Simon.[4]) Zur Entscheidung der beiden ersten Fragen habe ich aus zahlreichen Beobachtungen von Brühl, Landolt, Jahn und anderen die Grenzwerte für die Summe schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül berechnet und hieraus schließlich neue Werte $p.e/m$ für die Atome verschiedener Elemente abgeleitet. Zunächst möchte ich auf einige Folgerungen der Elektronentheorie hinweisen.

§ 2. Dispersionstheorie.

Erklärung der vorkommenden Bezeichnungen.

$\mathfrak{N}_h$ Zahl der Elektronen bez. positiv geladenen Atome (Atomgruppen) der Gattung h in 1 cm^3.

---

1) R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **39.** p. 330—380. 1904.

2) Weegmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **2.** p. 238, 239. 1888, benutzt eine *Reihen*entwickelung mit vier Konstanten.

3) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6.** p. 603—640. 1901 (Berliner Habilitationsschrift).

4) H. Th. Simon, Über Dispersion ultravioletter Strahlen, Berliner Inaug.-Diss. 1894, auszugsweise in Wied. Ann. **53.** p. 542—558. 1894.

ϑ_h „Beweglichkeit" des Elektrons[1] [$\vartheta_h/4\pi$ gibt an, um wieviel ein Elektron mit der Ladung 1 elektrostatische Einheit durch eine elektr. Kraft 1 (elektrostatisch gemessen) aus der Ruhelage herausgezogen wird].

r_h Reibungskoeffizient für die Elektronen der Gattung h.

m_h Masse eines Elektrons der h ten Gattung in Gramm.

Die Größen m_h, ϑ_h, r_h sind wesentliche Konstanten in der Bewegungsgleichung[2]) eines Elektrons der h ten Gattung:

$$(3) \qquad m_h \frac{\partial^2 \xi_h}{\partial t^2} = e_h' X - 4\pi \frac{e_h'^2}{\vartheta_h} \xi_h - r_h e_h'^2 \frac{\partial \xi_h}{\partial t}.$$

Das zweite Glied auf der rechten Gleichungsseite bezeichnet eine quasielastische Kraft, das dritte Glied eine Reibungskraft.

e_h' ist die elektrostastisch gemessene Ladung eines Elektrons.

X die elektrostatisch gemessene mittlere elektrische Feldstärke im Äther zwischen den Ionen.

e_h die elektromagnetisch gemessene Ladung eines Elektrons.[3])

$\mathfrak{N}_h \vartheta_h = \mathfrak{m}_h$ Dielektrizitätskonstante der h ten Elektronengattung.

λ_h Wellenlänge der Eigenschwingung dieser Elektronen.

M_h Atomgewicht der schwingenden positiv geladenen Atomgruppe, d. h. deren Masse $m_h = \mathsf{M}_h . H$, wo

H die absolute Masse eines Atoms Wasserstoff.

M das Molekulargewicht der Substanz.

d Dichte der Substanz für die Temperatur, bei welcher die Brechungsindizes gemessen sind.

p_h Anzahl der Elektronen mit der Eigenwellenlänge λ_h, die pro Molekül vorhanden sind.

p' Zahl der lose an das Atom (bez. Molekül) gebundenen Elektronen.[4])

p unterer Grenzwert für die *Gesamt*zahl schwingungsfähiger Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett pro Molekül.

v Summe der im Molekül enthaltenen Valenzen.

$\varepsilon = b^2 = 1 + \sum \mathfrak{N}_h \vartheta_h$ Dielektrizitätskonstante der Substanz für die betr. Temperatur.

---

1) Die Bezeichnung von ϑ_h als „Beweglichkeit" rührt her von Drude (z. B. Auszug aus der Abhandl.: Opt. Eigensch. u. Elektronentheorie in der Zeitschr. f. wissensch. Photogr. etc., herausgeg. v. K. Schaum; Bd. III. Heft 1. 1905). Bei den Messungen an ionisierten Gasen versteht man unter „Ionenbeweglichkeit" die Ionen*geschwindigkeit* für das Potentialgefälle 1.

2) P. Drude, Lehrbuch der Optik, p. 364. 2. Aufl. 1906.

3) e_h wird an Stelle von e_h'/c eingeführt beim Übergang von

$$\frac{T_h^2}{4\pi^2} = \frac{m_h \vartheta_h}{4\pi e_h'^2} \quad \text{zu} \quad \lambda_h^2 = c^2 . T_h^2 = \pi \frac{m_h \vartheta_h}{e_h^2}$$

(T_h ist die Eigenschwingungsdauer; Gl. für λ_h^2 Drude, l. c. p. 680 unten).

4) P. Drude, l. c. p. 719.

n Brechungsindex gegen das Vakuum.[1])
λ Wellenlänge des Lichtes im Vakuum.[1])
Der Index r soll sich auf ultrarote, der Index v auf ultraviolette Eigenschwingungen beziehen.

Aus der Elektronentheorie[2]) folgen die allgemeinen Dispersionsformeln:

(4) $$n^2(1-\varkappa^2) = 1 + \sum_h \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h (\lambda^2 - \lambda_h^2)\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + g_h^2 \lambda^2}$$

und

(5) $$2n^2\varkappa = \sum_h \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h g_h \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + g_h^2 \lambda^2},$$

wobei

(6) $$g_h = \frac{c}{2} r_h \vartheta_h,$$

(7) $$c = 3.10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist.

---

1) Bei den später folgenden numerischen Rechnungen bezeichnet n den Brechungsindex gegen Luft von gleicher Temperatur und λ die Wellenlänge in Luft von mittlerer Temperatur und 760 mm Quecksilberdruck, bezogen auf $D_1 = 589{,}616\,\mu\mu$; für den vorliegenden Zweck der Messungen war die Reduktion auf das Vakuum unnötig; vgl. Martens, l. c. p. 611; Drude, l. c. p. 700, Anm. 1; E. Ketteler, Wied. Ann. **12.** p. 367, 368. 1881. Die Reduktion von Brechungsindex und Wellenlänge auf das Vakuum wäre sehr leicht möglich nach den von H. Th. Simon (Wied. Ann. **53.** p. 557. 1894) und von H. Kayser (Handbuch der Spektroskopie p. 513, 514. II. Band. Leipzig 1902) gegebenen Tabellen. In der Simonschen Tabelle sind übrigens in der Kolonne 1,40 drei Werte durch Druckfehler gefälscht. [Für diese Werte ist nämlich einzusetzen: 38,8; 39,2; 39,8.] Der absolute Brechungsexponent n eines Körpers ist $n = \mu(1+f)$; hierbei ist μ der Brechungsexponent gegen Luft, $1+f$ der Brechungsexponent der Luft gegen das Vakuum. Nach Kayser und Runge (Wied. Ann. **50.** p. 293—315. 1893; auch Kaysers Spektroskopie p. 513. II. Bd. 1902) ist der Brechungsexponent von feuchter atmosphärischer Luft gegen das Vakuum, bei 0° und 760 mm, dargestellt durch:

$$10^7(n_0 - 1) = 2878{,}7 + 13{,}16\,\lambda^{-2} + 0{,}316\,\lambda^{-4} \quad (\lambda \text{ in } \mu).$$

n_0 ist nur gemessen zwischen 0,236 und 0,563 μ, jedoch darf mit dieser Formel auch näherungsweise bis 0,185 μ extrapoliert werden; für andere Temperaturen beim gleichen Druck gilt

$$n_t - 1 = \frac{n_0 - 1}{1 + 0{,}00367 \cdot t}.$$

Die Simonsche Tabelle gilt für 16° C. und 760 mm. Die Wellenlänge λ im Vakuum ist $\lambda = \lambda_{\text{Luft}}(1+f)$.

2) Aus Formel (18) in Drudes Lehrbuch der Optik, 2. Aufl. 1906, p. 368.

Der Absorptionsindex[1]) $\varkappa$ ist hier dadurch definiert, daß eine Lichtamplitude von der Größe 1 den Wert $e^{-2\pi\varkappa}$ annimmt, nachdem das Licht in dem Körper den Weg λ' durchlaufen hat (λ' = Wellenlänge des Lichtes im Körper $= \lambda/n$). Die einfache elektromagnetische Lichttheorie wurde bekanntlich in verschiedener Weise erweitert zur Erklärung der Erscheinungen der normalen und anomalen Dispersion.[2]) Ich schließe mich an die Elektronentheorie in der von Drude gegebenen

1) Drudes Lehrb. d. Optik, 2. Aufl. p. 341. 1906.

2) Es seien hier die Arbeiten, die dabei in Betracht kommen, erwähnt: F. Koláček, Wied. Ann. **32.** p. 224 u. 429. 1887; **34.** p. 673. 1888; D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **47.** p. 93 u. 265. 1892; H. Ebert, Arch. de Genève (3) **25.** p. 489—503. 1891 und Wied. Ann. **48.** p. 1—24. 1893; **49.** p. 651—671. 1893; H. v. Helmholtz, Berl. Ber. Dezember 1892 und Wied. Ann. **48.** p. 389—405, 723—725. 1893; P. Drude, Wied. Ann. **48.** p. 536—545. 1893 und Ann. d. Phys. **1.** p. 437—440. 1900; H. A. Lorentz, La theorie electromagn. de Maxwell, Leide 1892; Beibl. **17.** p. 554—557. 1893 und **23.** p. 51—53. 1899; R. Reiff, Wied. Ann. **55.** p. 82—94. 1895; W. Voigt, Ann. d. Phys. **6.** p. 459—505. 1901; M. Planck, Berl. Ber. p. 470. 1902; p. 480. 1903; p. 740. 1904; p. 382. 1905; u. a.; vgl. auch Kaysers Handbuch der Spektroskopie I. Bd., Leipzig, p. 329—333. 1900; die dort (p. 330) angegebenen Dispersionsformeln entsprechen der älteren Kettelerschen Theorie (Wied. Ann. **12.** p. 364. 1881 u. **30.** p. 300. 1887) und stimmen mit den Formeln (4) und (5) nicht streng überein, sie lauten nämlich

$$n^2 - \varkappa'^2 - n_\infty^2 = \sum \frac{D(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \tag{4'}$$

und

$$2n\varkappa' = \sum \frac{Dg\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2}. \tag{5'}$$

Aus (4) folgt *näherungsweise*

$$n^2 - (n\varkappa)^2 - b^2 = \sum \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda_h^2 (\lambda^2 - \lambda_h^2)}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + g_h^2 \lambda^2}, \tag{4''}$$

wenn man

$$\varepsilon' = \sum \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h}{1 + \left(\frac{\lambda^2 - \lambda_h^2}{g\lambda}\right)^2} = 0$$

setzt, außerdem ist $2n\varkappa' = 2n^2\varkappa$. ε' ist klein, solange g klein ist und $\lambda \gtrless \lambda_h$. Ist etwa $\lambda = \lambda_{h_1}$ dann wird angenähert $\varepsilon' = \mathfrak{N}_{h_1} \vartheta_{h_1}$, also nur *im* Absorptionsgebiet wird zwischen (4') und (4) ein Unterschied vorhanden sein. $\mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda^3$ entspricht $D\lambda$ in (5'); (5) ist im praktisch vorkommenden Falle identisch mit (5'). Die strengen Formeln (4) und (5) wurden von Pflüger geprüft am festen Cyanin, Wied. Ann. **65.** p. 172—213, 225 bis 228. 1898.

Form[1]) an. Für Messungen innerhalb des Absorptionsgebietes ist zu bemerken, daß n bez. $\varkappa$ die Brechungs- bez. Absorptionsindizes für *senkrechte* Incidenz[2]) sind.

Zunächst suchte ich die Frage zu entscheiden, in welche Grenzwerte die Absorptionsindizes und die Brechungsindizes übergehen für verschwindend kleine Wellenlängen unter der Voraussetzung, daß beliebig viele Absorptionsgebiete vorhanden sind. Martens[3]) hat auch den Brechungsindex für die Wellenlänge $\lambda = 0$ berechnet; das von ihm gefundene Resultat ist aber, wie ich nachher zeigen werde, nicht richtig. Aus den allgemeinen Dispersionsformeln (4) und (5) berechnete ich Brechungsindex und Absorptionsindex für die Wellenlänge $\lambda = 0$. Für $\lambda = 0$ folgt nämlich, falls nicht gerade auch eine Eigenwellenlänge $\lambda_h = 0$ existiert:[4])

$$n^2(1 - \varkappa^2) = 1 - 0 \cdot \sum \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h}{\lambda_h^2} = 1$$

und

$$2n^2\varkappa = 0 \,[g_h,\ \mathfrak{N}_h,\ \vartheta_h \text{ endlich}]$$

oder

$$\frac{2\varkappa}{1 - \varkappa^2} = 0, \quad \text{d. h.} \quad \varkappa = 0, \quad n^2 = 1.$$

Für die Wellenlänge 0 ist also bei Gültigkeit der Dispersionsformeln (4) und (5) der Brechungsindex $n = 1$ und der Absorptionsindex $\varkappa = 0$.[5])

---

1) Drudes Lehrb. der Optik, 2. Aufl. p. 362—388. 1906 u. 1. Aufl. p. 352—368. 1900.

2) Vgl. z. B. A. Pflüger, Wied. Ann **56.** p. 425, 426. 1895; **65.** p. 174. 1898.

3) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6.** p. 603—640. 1901; Berliner Habilitationsschrift.

4) $\varkappa = 0$ und $n^2 = 1$ bei $\lambda = 0$ gilt auch noch, wenn $\lambda_h = 0$, da $\vartheta_h = \lambda_h^2 \cdot \frac{e_h^2}{\pi m_h}$ nach (14).

5) Darauf, daß $n = 1$ für $\lambda = 0$, haben schon Goldhammer und andere hingewiesen, wenn auch nicht in dieser Form: D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **57.** p. 638. 1896; C. Raveau, Journ. de Phys. **5.** p. 113. 1896; E. Ketteler, Wied. Ann. **58.** p. 410. 1896; A. Pflüger, Wied. Ann. **58.** p. 672. 1896.

Für *durchsichtige* Medien folgt aus den allgemeinen Formeln

$$(8)\quad \begin{cases} n^2 = 1 + \sum_h \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_h^2} = 1 + \sum_h \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda^2 - \mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda_h^2}{\lambda^2 - \lambda_h^2} \\ \qquad + \sum_h \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda_h^2}{\lambda^2 - \lambda_h^2} = b^2 + \sum_h \frac{M_h}{\lambda^2 - \lambda_h^2}, \end{cases}$$

wo

$$(9)\quad M_h = \mathfrak{N}_h \vartheta_h \lambda_h^2.$$

Die Formel (8) ist die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel. Eine abgekürzte Form derselben ist:

$$(2)\quad n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2},$$

die dadurch erhalten wurde, daß die von den ultraroten Eigenschwingungen herrührenden Glieder

$$\sum_r \frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{1 - \frac{\lambda_r^2}{\lambda^2}}$$

in Reihen entwickelt wurden, von denen nur das erste Glied benutzt wurde; also ist (2) zulässig, wenn man nicht zu große λ zur Untersuchung verwendet. Es ist

$$(10)\quad k = \sum_r \frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{\lambda_r^2}.$$

$a^2 - 1 - \mathfrak{N}_v \vartheta_v = a^2 - 1 - D$ ist meist größer als Null, da eben noch ultraviolette Eigenschwingungen von kleinerer Wellenlänge als λ_v vorhanden sind, für die aber $\mathfrak{N}_0 \vartheta_0 \lambda_0^2/\lambda^2$ unmerklich klein ist.[1])

Martens führt eine Dispersionsformel[2])

$$(11)\quad n^2 = \mathfrak{m} + \frac{\mathfrak{m}' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} - k\lambda^2$$

ein bez.

$$(11a)\quad n^2 = \mathfrak{m} + \frac{\mathfrak{m}' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}.$$

Formel (11) ist identisch mit der von Ketteler[3]) schon

---

1) P. Drude, l. c. p. 688 und Drudes Optik, 2. Aufl. p. 375. 1906.

2) F. F. Martens, l. c. p. 611—613. Ich setze $\mathfrak{m}$ anstatt m bei Martens.

3) E. Ketteler, Theoret. Optik p. 541, Braunschweig 1885; auch Wied. Ann. 30. p. 299—316. 1887; daselbst auch Prüfung der Ketteler-schen Dispersionsformel für CS_2, H_2O etc.

1885 eingeführten Formel (2) und ist durch eine einfache Umformung in diese überzuführen. Es ist nämlich:

$$(12) \quad \mathfrak{m}' = D = \mathfrak{N}_v \vartheta_v = \frac{M_v}{\lambda_v^2}, \quad \lambda' = \lambda_v, \quad \mathfrak{m} = 1 + \mathfrak{N}_0 \vartheta_0 = a^2 - D.$$

Die Formeln (11) und (11a) erhält Martens[1]), indem er den Einfluß der kleinen ultravioletten Eigenwellenlängen λ'' durch $\mathfrak{m}''$ darstellt, wo $\mathfrak{m}''$ das erste Glied der Reihe für $\mathfrak{m}''(\lambda^2/\lambda^2 - \lambda''^2)$ ist; $\mathfrak{m} = 1 + \mathfrak{m}''$. Am Schlusse seiner Arbeit berechnet Martens aus (11) und (11a) die Brechungsexponenten für die Wellenlänge 0 und findet dann natürlich $n_0 = \sqrt{\mathfrak{m}}$, also für verschiedene Substanzen verschiedene Werte, und nicht den Wert 1, wie er aus

$$n^2 = 1 + \sum \frac{\mathfrak{m}_h \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_h^2}$$ [2])

folgt. Martens begeht also bei der Berechnung von n_0 einen Fehler, denn die Reihenentwicklung von $\lambda^2/\lambda^2 - \lambda''^2$ gilt nur für $\lambda''/\lambda < 1$.[3]) Die Berechnungen von Martens in Tabelle 20[4]) sind daher nicht zulässig.

Über die theoretische Zulässigkeit der Reihenentwicklung

$$(13) \quad n^2 = -k\lambda^2 + A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

ist folgendes zu bemerken:

Es sei $\lambda_r = 3{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm, $\lambda = 0{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm, $\mathfrak{N}_r \vartheta_r = 0{,}1$; dann ist

$$\frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{1 - \left(\frac{\lambda_r}{\lambda}\right)^2} = -0{,}00286 \quad \text{und} \quad -\frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{\lambda_r^2}\lambda^2 = -0{,}00277;$$

also beträgt bei n die Differenz zwischen beiden Ausdrücken $3 \cdot 10^{-5}$; diese Verhältnisse treffen zu bei Benzol; für dieses ist der Ersatz des Gliedes

$$\sum \frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{1 - \frac{\lambda_r^2}{\lambda^2}} \quad \text{durch} \quad -\lambda^2 \cdot \sum \frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{\lambda_r^2} = -k\lambda^2$$

zulässig bei der von mir erreichten Beobachtungsgenauigkeit.

---

1) F. F. Martens, l. c. p. 612.

2) Martens benutzt p. 611 diese Formel als Ausgangspunkt.

3) Dies hatte auch Martens p. 612 hervorgehoben.

4) F. F. Martens, l. c. p. 639; außerdem ist Fig. 5 p. 614 für $\lambda = 0$ nicht richtig.

Ist dagegen $\mathfrak{N}_r \vartheta_r$ größer und λ größer, so wird man noch ein Glied $-(\mathfrak{N}_r \vartheta_r / \lambda_r^4) \lambda^4$ hinzunehmen.[1])

Dagegen zeigt sich, daß für λ_v von der Größenordnung $\geqq 200\,\mu\mu$ die Reihenentwickelung (13) nicht genügt. Es sei

$$\lambda_v = 0{,}2 \,.\, 10^{-4} \text{ cm}, \quad \lambda = 0{,}6 \,.\, 10^{-4} \text{ cm};$$

dann ist

$$\frac{1}{1 - \left(\frac{\lambda_v}{\lambda}\right)^2} = 1{,}12500;$$

außerdem, solange $\lambda > \lambda_v$:

$$\frac{1}{1 - \left(\frac{\lambda_v}{\lambda}\right)^2} = 1 + \left(\frac{\lambda_v}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_v}{\lambda}\right)^4 + \left(\frac{\lambda_v}{\lambda}\right)^6 + \ldots.$$

$$1 + \left(\frac{\lambda_v}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_v}{\lambda}\right)^4 = 1{,}12346.$$

Für $D = \mathfrak{N}_v \vartheta_v = 0{,}6$ wird

$$\frac{D \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} = 0{,}67500,$$

während

$$D + \frac{D \lambda_v^2}{\lambda^2} + \frac{D \lambda_v^4}{\lambda^4} = 0{,}67408$$

ist. Der erste Ausdruck ist also um $92 \,.\, 10^{-5}$ größer, d. h. bei n geben die beiden Ausdrücke eine Differenz von $30 \,.\, 10^{-5}$ ($n = 1{,}5$). Würde man das Glied $D \lambda_v^6 / \lambda^6$ hinzunehmen, dann wäre die Differenz bei n, gegen den mit $D \lambda^2 / \lambda^2 - \lambda_v^2$ erhaltenen Wert, nur noch $3 \,.\, 10^{-5}$. Man müßte also, um

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D \lambda_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}$$

durch eine Reihenentwickelung zu ersetzen, schreiben:

$$(13\text{a}) \qquad n^2 = -k\lambda^2 + A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{d}{\lambda^6}.$$

(13a) ist umständlicher in der Anwendung als die nicht[2]) abgekürzte Formel (2) und ist daher zwecklos.[3]) Für schwach

1) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. **53.** p. 819. 1894; $-h\lambda^4$ in Gleichung (VI).

2) In bezug auf den Einfluß der ultravioletten Absorption.

3) Z. B. Hasselberg benutzte, Wied. Ann. **27.** p. 417. 1886, eine Dispersionsformel von der Form (13a) mit $k = 0$ für Schwefelkohlenstoff nach van der Willigen. Zu der Zeit, da dieser seine Beobachtungen machte, war Formel (2) noch nicht bekannt.

dispergierende Medien[1]) oder für weniger genaue Beobachtungen genügt ja Formel (13), wobei eventuell $k = 0$. Als *einfache* Formel für praktische Zwecke ist die empirische Formel von J. Hartmann[2]) zu empfehlen:

$$n - n_0 = \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)^\alpha}$$

welche sich besser bewährt als (2) und besser als (13) für die verschiedensten Glassorten; hierbei sind n_0, C, λ_0 Konstanten; α ist nicht wesentlich von 1 verschieden, so daß meist

$$n - n_0 = \frac{C}{\lambda - \lambda_0},$$

genügt.

Ich will nun die wichtigsten der von Drude abgeleiteten Beziehungen angeben:

(14) $$\lambda_h^2 = \pi \cdot \frac{m_h \vartheta_h}{e_h^2}$$ [3])

(15) $$\mathfrak{N}_h = \frac{p_h}{H} \cdot \frac{d}{\mathsf{M}}$$ [4])

(16) $$\pi \frac{M_h}{\lambda_h^4} = \pi \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h}{\lambda_h^2} = \frac{e_h^2 \mathfrak{N}_h}{m_h} = p_h \cdot \frac{e_h}{m_h} \cdot \frac{e_h}{H} \cdot \frac{d}{\mathsf{M}}$$ [4])

Es sei e das elektromagnetisch gemessene Elementarquantum der Elektrizität; dann ist speziell für die ultravioletten Elektronen, da e/H aus der Elektrolyse bestimmt ist zu $0{,}965 \cdot 10^4$,

(17) $$p_v \cdot \frac{e}{m} = 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{\mathsf{M}}{d} \frac{M_v}{\lambda_v^4} = 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{\mathsf{M}}{d} \frac{D}{\lambda_v^2}$$ [5])

1) Z. B. Luft nach Kayser u. Runge, Wied. Ann. **50.** p. 293 bis 315. 1893.

2) J. Hartmann, Referat in Zeitschr. f. Instrumentenkunde, p. 57 bis 59. 1899.

3) P. Drude, p. 680; Drudes Optik, 2. Aufl. p. 376. 1906.

4) P. Drude, l. c. p. 683. Über meine Folgerungen aus (14) und (15) siehe „die *Berechnung der Loschmidtschen Zahl aus den Konstanten der Dispersionsformel*“ in den Ann. d. Phys. **23.** p. 594—598. 1907. Dort habe ich die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter eines Gases (bei 0° Temp. und 760 mm Druck) berechnet aus der Dispersion zweier Gase und einer Flüssigkeit; um auch ein Beispiel für feste Körper anzuführen, sei bemerkt, daß ich aus den von F. Paschen für Flußspat bestimmten Konstanten der Dispersionsformel die Loschmidtsche Zahl zu $3{,}9_6 \cdot 10^{19}$ berechne, was mit den drei anderen von mir erhaltenen Werten gut übereinstimmt.

5) P. Drude, l. c. p. 683.

Für die ultraroten Eigenschwingungen kann

(18) $$e_h = v_r \cdot e$$

ein ganzzahliges Multiplum des Elementarquantums sein, m_h ist im Maximum gleich der Masse $H \cdot \mathsf{M}$ des ganzen Moleküls, oder es ist ein Teil derselben

(18a) $$m_r = \mathsf{M}_r \cdot H.$$

Aus (16) und (18), (18a) folgt

(19) $$\frac{\mathsf{M}_r}{p_r} = \left(\frac{e}{H}\right)^2 \cdot \frac{d}{\pi} \frac{r_r^2 \cdot \lambda_r^4}{\mathsf{M} \cdot M_r},$$

aus (19), (10) und (9):

(20) $$k = \frac{0{,}296 \cdot 10^8}{\mathsf{M}/d} \sum \frac{r_r^2 p_r}{\mathsf{M}_r}.$$ [1])

Hieraus folgt, wenn man die einfachste Annahme macht, daß die Summe nur ein Glied enthält, $v_r = v$, $p_r = 1$, $\mathsf{M}_r = \mathsf{M}$ setzt:

(21) $$k = \frac{0{,}296 \cdot 10^8 \cdot d}{(\mathsf{M}/v)^2}.$$ [2])

Bei Berechnung von k nach (21) wird also angenommen, daß die positive Ladung $e \cdot v$ mit der ganzen Molekülmasse schwingt. (21) liefert das gleiche Resultat wie (20), wenn die Valenzzahlen v_1, v_2, v_3 ... der einzelnen Molekülanteile den Molekulargewichten (bez. Atomgewichten) M_1, M_2, M_3 ... proportional sind.[3])

Unter Annahme von beliebig vielen ultravioletten Elektronengattungen führt Drude gewisse Abkürzungen[4]) für einige Quotienten ein, von denen ich die folgende:

(22) $$\frac{\lambda_{\mathrm{II}}^2}{\lambda_{\mathrm{I}}^2} = \beta, \quad \frac{\lambda_{\mathrm{III}}^2}{\lambda_{\mathrm{I}}^2} = \beta', \ldots$$ [5])

1) P. Drude, l. c. p. 688.

2) P. Drude, l. c. p. 689. Für die Alkohole, sowie für die Gase und Dämpfe versagt nach Drude, p. 704, 705, 710—713 die Formel (21). Für Gase kann k angenähert gleich Null gesetzt werden, für die Alkohole ist der nach (21) berechnete Wert zu groß; die Gültigkeit von (20) dagegen ist eine allgemeine.

3) P. Drude, l. c. p. 689.

4) P. Drude, l. c. p. 696.

5) Ich bezeichne die Eigenwellenlängen im Ultraviolett mit λ_{I}, λ_{II}, λ_{III} ... an Stelle der Bezeichnungsweise von Drude λ_1, λ_2 ..., um Verwechslungen mit den Größen $\varkappa_1 = 1/\lambda_1^2$ zu vermeiden.

besonders hervorheben möchte. Für die später folgenden Rechnungen sind die folgenden Definitionen wichtig:

$$(23)\quad r = n^2 - 1 + k\lambda^2; \quad x = \frac{1}{\lambda^2}; \quad d_{12} = \frac{r_1 - r_2}{x_1 - x_2} = \frac{r_1 - r_2}{\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2}}.$$

λ_I sei die größte der Eigenwellenlängen im Ultraviolett. Aus der allgemeinen Dispersionsformel (8) für durchsichtige Medien folgt

$$(24)\quad r_\varkappa = \frac{\mathfrak{N}_1 \vartheta_1}{1 - \lambda_I^2 x_\varkappa} + \frac{\mathfrak{N}_2 \vartheta_2}{1 - \lambda_{II}^2 x_\varkappa} + \dots$$

und hieraus schließlich:

$$(25)\quad \begin{cases} \sum \frac{\mathfrak{N}\vartheta}{\lambda_v^2} = \frac{r_1 r_2}{d_{12}} \\ \frac{1 + \alpha\left(\beta\gamma_1\gamma_2 + \frac{1}{\beta}\right) + \dots + \alpha^2\gamma_1\gamma_2 + \dots + \alpha\alpha'\left(\frac{\beta'}{\beta}\gamma_1'\gamma_2' + \frac{\beta}{\beta'}\gamma_1\gamma_2\right) + \dots}{1 + \alpha(\gamma_1 + \gamma_2) + \dots + \alpha^2\gamma_1\gamma_2 + \dots + \alpha\alpha'(\gamma_1\gamma_2' + \gamma_1'\gamma_2) + \dots}. \end{cases}$$

Die Größen γ sind nach Definition[1]) für durchsichtige Medien im sichtbaren Spektrum positiv < 1 und nähern sich dem Werte 1 mit wachsender Wellenlänge; die Größen β, β' sind nach (22) alle kleiner als 1, da $\lambda_I > \lambda_{II} > \lambda_{III} \dots$ Die $\alpha, \alpha' \dots$ sind ebenfalls positiv, können aber sowohl größer als auch kleiner als 1 sein. Aus (25) folgt daher, durch Ausführung des von Drude angedeuteten[1]) allgemeinen Beweises:

$$(26)\quad \sum \frac{\mathfrak{N}\vartheta}{\lambda_v^2} > \frac{r_1 r_2}{d_{12}}.\ ^{2})$$

Hieraus folgt mit (17) und (9):

$$(27)\quad \frac{e}{m}(p_1 + p_2 + p_3 + \dots) > 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{\mathsf{M}}{d} \frac{r_1 r_2}{d_{12}}.\ ^{1})$$

Der Faktor von $r_1 r_2 / d_{12}$ in (25) wird um so mehr gleich 1, d. h. um so kleiner, je mehr die Größen $\beta = 1$ sind und je kleiner x_1 und x_2, d. h. um so größer die Wellenlängen λ sind. $r_1 r_2 / d_{12}$ wächst also mit wachsender Wellenlänge. Die Größe

$$(28)\quad p = \frac{m}{e} \cdot 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{\mathsf{M}}{d} \frac{r_1 r_2}{d_{12}}$$

---

1) P. Drude, l. c. p. 696; z. B.

$$\gamma_1 = \frac{1 - \lambda_I^2 x_1}{1 - \lambda_{II}^2 x_1}, \quad \alpha = \frac{\mathfrak{N}_2 \vartheta_2}{\mathfrak{N}_1 \vartheta_1}.$$

2) Formel (23) bei Drude.

stellt die Summe der Elektronen im Molekül, welche durch ihre Beweglichkeit[1]) überhaupt Einfluß auf die Dispersion haben, mit um so größerer *Annäherung* dar, bei je größeren Wellenlängen λ die r_1, r_2, d_{12} gebildet werden, und je geringer die Unterschiede in den Eigenwellenlängen dieser Elektronen sind. Aus diesem Grunde hat Drude noch die Grenze berechnet, der sich p für $\lambda = \infty$ nähert. Aus (23), (2) und (8) folgt

$$\left[\frac{r_1 r_2}{d_{12}}\right]_{\lambda=\infty} = \frac{(a^2-1)^2}{D\,\lambda_v^2} = \frac{\{b^2 - 1 - \sum M_r/\lambda_r^2\}^2}{M_v}. \quad (29)$$ [2])

Hat nur eine Gattung Elektronen Einfluß auf den Brechungsindex, d. h. ist $\mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N}_3 = \ldots 0$, dann gelten die Beziehungen:

$$r_k = \frac{\mathfrak{N}_1 \vartheta_1}{1 - \lambda_1^2 x_k}, \quad d_{12} = \frac{\mathfrak{N}_1 \vartheta_1 \lambda_1^2}{(1 - \lambda_1^2 x_1)(1 - \lambda_1^2 x_2)}$$

und

$$\frac{d_{12}}{r_1 \cdot r_2} = \frac{\lambda_1^2}{\mathfrak{N}_1 \vartheta_1} = \frac{d_{ik}}{r_i \cdot r_k} = \text{const.}, \quad (30)$$

unabhängig von λ für alle Wellenlängen $> \lambda_1$, bei denen die Absorption zu vernachlässigen ist. Der Quotient $d_{12}/r_1 \cdot r_2$ gibt somit in seinem Verhalten für verschiedene Wellenlängen ein *Kriterium*[3]) *dafür, ob eine Substanz nur eine ultraviolette Eigenschwingung besitzt*, die Unbestimmtheit des Koeffizienten k kommt hierbei im allgemeinen nur wenig in Betracht. Ist bei einer Substanz k sicher wesentlich von Null verschieden, dann zeigt sich dies mitunter dadurch, daß p, d. h. $r_1 r_2/d_{12}$, stellenweise abnimmt mit wachsendem λ, wenn man r_1, r_2 etc. für $k = 0$

1) Nach (14) ist die Beweglichkeit ϑ_v einer ultravioletten Elektronengattung proportional λ_v^2, nämlich

$$\vartheta_v = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\lambda_v^2}{\pi}.$$

2) P. Drude, l. c. p. 702, 703. Es sei hier darauf hingewiesen, daß diese Rechnung zulässig ist; jedoch darf man sich unter r_1, r_2 in diesem Falle *nicht* nach (23) $r_1 = n_1^2 - 1 + k\lambda_1^2$ vorstellen, sondern hier ist

$$r_1 = n_1^2 - 1 - \sum \frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{1 - \frac{\lambda_r^2}{\lambda_1^2}}.$$

Diese Schreibweise ist korrekter als die in der Formel (38) bei Drude, $r = n^2 - 1 + k\lambda^2$.

3) P. Drude, l. c. p. 695.

berechnet hat.[1]) Ist $r_1 r_2 / d_{12}$ nicht konstant, dann kann seine Abhängigkeit von λ nur dann bedeutend werden, wenn λ sich dem Gebiete der ultravioletten Eigenwellenlängen stark nähert, da dann die Größen $\gamma_1, \gamma_2, \ldots$ stark unter den Wert 1 sinken. $r_1 r_2 / d_{12}$, d. h. also auch p, wächst im allgemeinen um so rascher mit wachsender Wellenlänge, je größer die größte Wellenlänge des ultravioletten Absorptionsgebietes ist, besonders stark bei CS_2[2]) und, wie ich fand, noch stärker bei Monobromnaphthalin. In den großen Tabellen[3]) seiner Arbeit benutzt Drude zur Berechnung von p meist die Brechungsexponenten für die Wasserstofflinien H_β und H_γ oder auch manchmal H_β und H_ε, wobei er einmal $k = 0$ setzt („ohne k"), das andere Mal den Wert k nach (21) annimmt; eine etwaige fehlerhafte Annahme von k hat wenig Einfluß auf p in diesem Spektralbezirk.[4]) Wie meine Rechnungen für Benzol und Monobromnaphthalin zeigten, hat die Formel (21) für k keine allgemeine Gültigkeit; daher habe ich in den Rechnungen des § 6 $k = 0$ angenommen; k ist sicher für viele der dort in Rechnung gezogenen Substanzen wesentlich von Null verschieden, doch hat es keinen Zweck, die Rechnungen mit k nach (21) durchzuführen, solange die Werte k nicht sicher bekannt sind.

Bezüglich des Wertes k für Schwefelkohlenstoff (flüssig) ist zu bemerken, daß die Berechnungen von Martens[5]) nicht denselben Wert ergaben für k wie die Rechnungen von Ketteler.[6]) Ketteler fand nach Beobachtungen von van der Willigen:

$$k = 5{,}508 \,.\, 10^5 \,\mathrm{cm}^{-2};$$

dagegen findet Martens nach den gleichen Beobachtungen, außerdem nach Beobachtungen von Rubens im Ultrarot, von Martens im Ultraviolett:

$$k = \underline{0{,}3 \,.\, 10^5} \,\mathrm{cm}^{-2}.$$

1) P. Drude, l. c. p. 704 unten.
2) P. Drude, l. c. 704.
3) P. Drude, l. c. p. 706—709; einige Werte p für $\lambda = \infty$ vgl. Drude, Tabelle p. 703.
4) P. Drude, l. c. p. 705.
5) F. F. Martens, l. c. p. 632.
6) E. Ketteler, Wied. Ann. 30. p. 308. 1887; P. Drude, l. c. p. 693.

Formel (21) ergibt[1])

$$k = 4{,}14 \cdot 10^5 \,\mathrm{cm}^{-2},$$

dagegen die Formel (20) für $v_r = 2$, $p_r = 2$, $M_r = S = 32{,}1$:

$$k = 4{,}93 \cdot 10^5 \cdot \frac{4 \cdot 2}{32} = \underline{1{,}2 \cdot 10^5}\,\mathrm{cm}^{-2}.$$

Der Kettelersche Wert für k ist jedenfalls zu groß, der Martenssche Wert für k scheint etwas zu klein zu sein; die vereinfachte Formel (21) für k gilt also beim Schwefelkohlenstoff nicht, dagegen gilt die allgemeine Formel (20). Außerdem folgt[2]) aus dem von Martens[3]) angegebenen $k = 0{,}000300$ (λ in μ), d. h. $k = 0{,}3 \cdot 10^5\,\mathrm{cm}^{-2}$, und $\sum m = 2{,}51516$, $\varepsilon = 2{,}6158$:

$$\lambda_r^2 = \frac{0{,}10}{0{,}3} \cdot 10^{-5},$$

d. h. $\lambda_r^2 = 3{,}3 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^2$ oder $\lambda_r = 18\,\mu$, und nicht, wie Martens angibt[4]) $\lambda_r = 5{,}8\,\mu$. $k = 1 \cdot 10^5\,\mathrm{cm}^{-2}$ würde ergeben $\lambda_r = \underline{10\,\mu}$, diese Lage des Absorptionsgebietes im Ultrarot würde besser mit den Beobachtungen von Coblentz[5]) stimmen. Diese Folgerungen aus der Dispersionstheorie in bezug auf einen oberen Grenzwert der ultraroten Eigenwellenlängen stimmen auch mit der Tatsache überein, daß Schwefelkohlenstoff für die Reststrahlen von Fluorit (24 μ und 31,6 μ) und die von Steinsalz (51 μ) und Sylvin (61 μ) in hohem Grade durchlässig ist nach Beobachtungen von Rubens und Aschkinass.[6])

Endlich will ich der Vollständigkeit halber in einer Anmerkung[7]) einige in der Drudeschen Arbeit vorkommende Versehen bez. Druckfehler berichtigen.

---

1) P. Drude, l. c. p. 693.

2) Formel (50) meiner Arbeit.

3) F. F. Martens, l. c. p. 632.

4) F. F. Martens, l. c. p. 633.

5) Kaysers Spektroskopie, **3.** p. 400. 1905. Coblentz findet maximale Absorption im Ultrarot bei 6,7 μ.

6) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **64.** p. 602—605. 1898 und **65.** p. 250. 1898; H. Rubens, Wied. Ann. **69.** p. 576. 1899.

7) p. 699 nach Gleichung (33) muß es heißen: „Aus dieser *kubischen* Gleichung ...; p. 700:

(37') $$\lambda_1^2 > \frac{r_1 - r_2}{x_1 r_1 - x_2 r_2}.$$

p. 705, Zeile 17 von unten: „einen unteren Grenzwert für p", anstatt „... k". p. 713, Zeile 7 von unten, muß es heißen: „der Ausdruck für

Es sollen nun einige Folgerungen für die Änderung der Größen λ_h, der Elektronenbeweglichkeiten ϑ_h, des Koeffizienten k, der den Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen darstellt, mit der *Temperatur* angegeben werden.

Drude bemerkt[1]) im Anschluß an seine Formel (35): „Es müßte, da die Ionen- bez. Elektronenzahl proportional zur Dichte ist, $n^2 - 1$ proportional zur Dichte sein.“ Dieser Folgerung kann ich mich nicht anschließen, vielmehr fordert die Elektronentheorie *nicht* die Konstanz von $n^2 - 1/d$, denn dann müßten ja die Beweglichkeiten ϑ_h und die Eigenwellenlängen λ_h von der Temperatur und vom Druck unabhängig sein. Nach (8) ist

$$n^2 = 1 + \sum \frac{\mathfrak{N}_h \vartheta_h}{1 - \frac{\lambda_h^2}{\lambda^2}}.$$

Hieraus und aus (14) und (15) folgere ich:

$$\frac{n^2 - 1}{d} = \frac{1}{H.\mathsf{M}} \sum_h \frac{p_h}{\frac{1}{\vartheta_h} - \pi \frac{m_h}{e_h^2 \lambda^2}}. \tag{32}$$

H, die absolute Masse eines Wasserstoffatoms, ist unveränderlich, ebenso $m_v = m$,[2]) $e_v = e$ für ein Elektron; außerdem ist für die gleiche Substanz M und auch wohl p_h[3]) von Tem-

---

$p.e/m$ beim Übergang von dem flüssigen zum dampfförmigen Zustand annähernd konstant bleibt“; die Bemerkung „d. h. der Term $r_1 r_2/d_{12}$“ muß wegbleiben. Denn für alle Gase und Dämpfe gilt nach Drude

$$p.e/m = 7{,}30 . \frac{r_1 r_2}{d_{12}}; \tag{31}$$

(31) folgt aus (28), weil bei Gasen und überhitzten Dämpfen für 0° Temperatur und 760 mm Druck:

$$\frac{\mathsf{M}}{d} = 2{,}24 . 10^4. \tag{31a}$$

Da nun aber d im flüssigen Zustand verschieden ist von d im dampfförmigen Zustand, so ist nur $r_1 r_2/d_{12} . 1/d$, d. h. p konstant.

1) Drudes Lehrb. der Optik, 2. Aufl. p. 380. 1906; die Formel (35) bei Drude entspricht der Formel (8) in meiner Arbeit.

2) m ist unveränderlich, solange die Elektronengeschwindigkeit klein ist relativ zur Lichtgeschwindigkeit.

3) Solange nicht Dissoziationen in Betracht kommen.

peratur und Druck unabhängig. Die einzige von Temperatur und Druck abhängige Veränderliche wäre hiernach ϑ_h. Da nach (14) λ_h^2 proportional ist mit ϑ_h, so folgt, daß für eine Elektronengattung (h) die Eigenwellenlänge λ_h *gleichzeitig* mit der Beweglichkeit ϑ_h zunimmt oder abnimmt. Über die Änderung von $n^2 - 1/d$ mit der Temperatur liegen sehr viele Beobachtungen vor. Schon A. Schrauf[1]) hat gefunden, daß der Quotient $A^2 - 1/d$ mit steigender Temperatur abnimmt, hierin ist A ein Glied der einfachen Cauchyschen Formel $n = A + B/\lambda^2$, die höchstens noch als Näherungsformel in einem kleinen Spektralbezirk oder bei schwacher Dispersion verwendet werden kann. Dasselbe Verhalten von $A^2 - 1/d$ zeigte noch Landolt[2]) für fünf Flüssigkeiten, Dale und Gladstone.[3]) Rühlmann[4]) zeigte speziell für Wasser, daß $A^2 - 1/d$ von 0,75382 bei 0° kontinuierlich abnimmt auf 0,7439 bei 100°, Hoek und Oudemans[5]) für $n_D^2 - 1/d$, Wüllner für $A^2 - 1/d$, indem er sagt:[6]) „Das spezifische Brechungsvermögen ist auch nicht annähernd konstant zu setzen, wie sich unmittelbar daraus ergibt, daß

$$\frac{A^2 - 1}{d} = (A + 1)\frac{A - 1}{d}.“$$

$A - 1/d$ ist zwar annähernd konstant, aber $A + 1$ nimmt bei allen Flüssigkeiten ab mit steigender Temperatur. Außerdem findet E. Ketteler[7]) für Na-Licht, daß für Alkohol $n^2 - 1/d$ kontinuierlich abnimmt von 1,0903 bei − 7,85° bis auf 1,0643 bei 76,34°, für Schwefelkohlenstoff von 1,3256 bei − 20° bis auf 1,2313 bei + 160°. Ich habe die folgenden Zahlen für $n^2 - 1/d$ berechnet:

---

1) A. Schrauf, Pogg. Ann. **133.** p. 480. 1868 und mehrere Arbeiten in den vorhergehenden Jahren, die erste Pogg. Ann. **116.** p. 193. 1862.

2) H. Landolt, Pogg. Ann. **123.** p. 597, 598. 1864.

3) Vgl. die Angaben von R. Rühlmann, Pogg. Ann. **132.** p. 200. 1867.

4) R. Rühlmann, Pogg. Ann. **132.** p. 202. 1867.

5) Vgl. die Angaben von A. Wüllner, Pogg. Ann. **133.** p. 6. 1888.

6) A. Wüllner, Pogg. Ann. **133.** p. 47. 1868.

7) E. Ketteler, Wied. Ann. **33.** p. 531. 1888; Wied. Ann. **35.** p. 698. 1888.

Tabelle 1.

Wasser[1]			Schwefelkohlenstoff[2]	
	H_α	H_β	H_γ		H_β	H_γ
15°	0,77381	0,78989	0,79874	10°	1,3754	1,4349
20°	0,77322	0,78929	0,79803	20°	1,3702	1,4294
30°	0,77251	0,78828	0,79688			

Aus H_α nach Landolt:[3]

Propionsäure	Äthylalkohol	Amylalkohol	Aldehyd	Bittermandelöl
18°: 0,9221	12°: 1,0677	16°: 1,2029	6°: 0,9897	16°: 1,3103
28°: 0,9211	28°: 1,0642	26°: 1,2007	20°: 0,9855	26°: 1,3072

Aus H_γ nach Weegmann:[4]

Äthylenchlorid	Äthylenbromid	Acetylendibromid	Anilin	Benzol
10°: 0,89664	10°: 0,65556	10°: 0,65331	10°: 1,5953	10°: 1,5093
20°: 0,89426	20°: 0,65320	20°: 0,65097	20°: 1,5905	20°: 1,5032

Diese Rechnungen berechtigen wohl zu dem Schluß, daß für *alle* durchsichtigen Flüssigkeiten $n^2 - 1/d$ abnimmt[5] mit steigender Temperatur, in dem Intervall von 10° bis 30°, oft auch in größeren Intervallen.[6] Aus (32) folgt in Verbindung mit den auf (32) folgenden Erörterungen, daß *in diesem Temperaturintervall die Beweglichkeit der Elektronen in durchsichtigen Flüssigkeiten im Mittel abnimmt mit steigender Temperatur* (*bei konstantem Druck*), d. h. die quasielastischen Kräfte nehmen zu.[7] Gleichzeitig folgt aus diesem Verhalten der Flüssigkeiten, daß

1) Beobachtungen von Landolt, Pogg. Ann. **117.** p. 361. 1862; *d* nach Kohlrausch, 9. Aufl. p. 575. 1901.

2) Beobachtungen von Wüllner, Pogg. Ann. **133.** p. 16_h und 19. 1868.

3) Beobachtungen von Landolt, Pogg. Ann. **123.** p. 597, 598. 1864.

4) Beobachtungen von Weegmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **2.** p. 236. 1888.

5) *Und zwar um so mehr, je kleiner die Wellenlänge ist, entsprechend* (*32*) *und* (*39*).

6) Vgl. das Verhalten von $A^2 - 1/d$ für Wasser nach Rühlmann, ${n_D}^2 - 1/d$ für CS_2 nach Ketteler.

7) Gleichung (3).

in diesem Temperaturintervall[1]) *eine Temperatursteigerung (unter konstantem Druck) Verschiebung der Absorptionsstreifen λ_h im Ultraviolett (und Ultrarot) nach der Seite der kleinen Wellenlängen bewirkt.* Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch bei einigen[2]) Elektronengattungen die Beweglichkeit zunimmt. Meine Schlüsse sind nur gezogen für die Eigenschwingungen der negativen Elektronen im Ultraviolett, eventuell für die positiv geladenen Atomgruppen mit Eigenschwingungen im Ultrarot. Aus (32) kann also kein Schluß auf die Veränderung der Eigenwellenlängen im sichtbaren Spektrum mit der Temperatur gezogen werden, da (32) im sichtbaren Spektrum nicht mehr gilt, wenn intensive Absorption in demselben auftritt, dann muß eben (4) und (5) angewandt werden. Dagegen gilt auch dann noch Formel (14), solange die Reibungskoeffizienten der Elektronengattungen im sichtbaren Spektrum klein sind. Nach Drude[3]) ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum durch die Eigenschwingungen der negativen Elektronen entstehen. Eine naheliegende Annahme ist die, daß sich die negativen Elektronen mit Eigenschwingungen im sichtbaren Spektrum bezüglich der Anderung der quasielastischen Kräfte und damit auch bezüglich der Verschiebung der Absorptionsstreifen mit der Temperatur qualitativ gerade so verhalten wie die negativen Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett. Zeigen einige Flüssigkeiten das entgegengesetzte Verhalten, nämlich bei Temperatursteigerung Verschiebung der Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum nach der Seite der längeren Wellen, so widerspricht dies nicht der Dispersionstheorie; zwei Umstände können das Verhalten solcher Flüssigkeiten erklären: Entweder trifft die im vorhergehenden Satze enthaltene willkürliche Annahme nicht zu, oder es muß auch die Veränderlichkeit der Reibungskoeffizienten r_h mit der Temperatur berücksichtigt werden.

Bei festen Körpern ist bei Betrachtung der Änderung von

---

1) Bei hohen Temperaturen kann eventuell der umgekehrte Fall eintreten.

2) Etwa bei den ultraroten (Atomgruppen mit positiver Ladung).

3) P. Drude, l. c., p. 724, 725, 958.

$n^2 - 1/d$ die Reduktion auf das Vakuum notwendig.[1]) Zur Betrachtung der Änderung von $n^2 - 1/d$ für feste Körper mit der Temperatur wähle ich die sehr genauen Versuche von Pulfrich.[2])

$\Delta\mathfrak{N}$ sei die Änderung des absoluten Brechungsexponenten für 1° C. und für eine bestimmte Mitteltemperatur t (meist 50—60°). Bei Gläsern hat die Größe $p_h/H.M$ in (32) keinen Sinn; man setzt dann einfach $d = \text{const.}\ \mathfrak{N}_h$. Für alle diejenigen von Pulfrich untersuchten festen durchsichtigen Körper, bei denen $\Delta\mathfrak{N}$ positiv ist, folgt ohne weitere Rechnung, daß $\mathfrak{N}^2 - 1/d$ zunimmt mit wachsender Temperatur; denn d nimmt ab, und $\mathfrak{N}^2 - 1$ nimmt zu bei positivem $\Delta\mathfrak{N}$.[3]) Für die andern von Pulfrich untersuchten festen Körper, mit negativem $\Delta\mathfrak{N}$, ist folgende Rechnung durchzuführen: es kommt darauf an, das Vorzeichen von

$$\frac{\mathfrak{N}'^2 - 1}{d'} - \frac{\mathfrak{N}^2 - 1}{d}$$

zu bestimmen; $\mathfrak{N}'$ ist der absolute Brechungsexponent für die Temperatur $t + 1$, $\mathfrak{N}$ für t^0. d_0 sei die Dichte bei 0°, 3α der kubische Ausdehnungskoeffizient, so daß nunmehr das *Vorzeichen* von

$$\left\{\frac{\mathfrak{N}'^2 - 1}{1 - 3\alpha(t+1)} - \frac{\mathfrak{N}^2 - 1}{1 - 3\alpha t}\right\}\frac{1}{d_0}$$

oder auch von

(32a) $$\omega = 2\mathfrak{N}\Delta\mathfrak{N}(1 - 3\alpha.60) + 3\alpha(\mathfrak{N}^2 - 1)$$

zu bestimmen ist. Von besonderem Interesse ist der Wert ω für Steinsalz, das den größten Absolutwert von $\Delta\mathfrak{N}$ hat unter den von Pulfrich untersuchten festen Körpern und auch den größten Ausdehnungskoeffizienten. Aus den von Pulfrich angegebenen Zahlen

$\Delta\mathfrak{N} = -3{,}749.10^{-5}$ für H_α, $3\alpha = 12117.10^{-8}$; $\mathfrak{N} = 1{,}54\ldots$

berechne ich

$$\omega = -3{,}08.3{,}75.10^{-5}(1 - 72{,}7.10^{-4}) + 12{,}1.10^{-5}.1{,}37$$
$$= -11{,}5.10^{-5} + 0{,}08.10^{-5} + 16{,}6.10^{-5} = +5{,}2.10^{-5}.$$

1) C. Pulfrich, Wied. Ann. **45.** p. 620—622. 1892.

2) C. Pulfrich, l. c. p. 609—665.

3) Also für die Gläser: S. 57, O. 165, O. 544, O. 154, O. 658, O. 211, O. 627 [Schmelznummern]; und für Kalkspat, ord. u. außerord. Strahl, nach Vogel.

Für Sylvin berechne ich aus:

$\Delta\mathfrak{N} = -3{,}681 \cdot 10^{-5}$ für H_α, $3\alpha = 11408 \cdot 10^{-8}$; $\mathfrak{N} = 1{,}54\ldots$

$\omega = -11{,}33 \cdot 10^{-5} + 0{,}07 \cdot 10^{-5} + 15{,}63 \cdot 10^{-5} = +4{,}37 \cdot 10^{-5}$

und aus

$\Delta\mathfrak{N} = -3{,}641 \cdot 10^{-5}$ für Na: $\omega_{Na} = +4{,}49 \cdot 10^{-5}$.

Für Steinsalz und Sylvin[1]) nimmt also $\mathfrak{N}^2 - 1/d$ *zu* mit wachsender Temperatur. Daß ω und somit

$$\frac{\mathfrak{N}'^2 - 1}{d'} - \frac{\mathfrak{N}^2 - 1}{d}$$

wächst mit abnehmender Wellenlänge für alle von Pulfrich untersuchten festen Körper, kann folgendermaßen gezeigt werden: Nach den Beobachtungen von Pulfrich[2]) nimmt $\Delta\mathfrak{N}$ für feste Körper im algebraischen Sinne *zu* mit abnehmender Wellenlänge, gleichviel ob $\Delta\mathfrak{N}$ positiv oder negativ ist. Ist $\Delta\mathfrak{N}$ positiv, dann nimmt nach (32a) ω zu mit abnehmender Wellenlänge, da überdies auch noch $\mathfrak{N}$ zunimmt mit abnehmender Wellenlänge. Ist $\Delta\mathfrak{N}$ negativ, dann nimmt ebenfalls $2\mathfrak{N}\Delta\mathfrak{N}$ im algebraischen Sinne zu mit abnehmender Wellenlänge, trotzdem $\mathfrak{N}$ zunimmt; denn $|\Delta\mathfrak{N}|$ nimmt dann stärker ab als $\mathfrak{N}$ zunimmt, z. B. für Quarz, ord. Strahl:

$\Delta\mathfrak{N}$: $-0{,}649 \cdot 10^{-5}$ für C, $-0{,}638 \cdot 10^{-5}$ für D,

$\mathfrak{N}$: 1,542 ... für C, 1,544 ... für D.

Die festen Körper zeigen also bezüglich der Änderungen der ϑ_h und λ_h bei Temperaturerhöhung unter konstantem Druck gerade das umgekehrte Verhalten wie die Flüssigkeiten. *Bei den festen Körpern bewirkt eine Temperaturerhöhung unter konstantem Druck im Mittel eine Zunahme der Elektronenbeweglichkeit und eine Verschiebung der Absorptionsstreifen im Ultraviolett (und Ultrarot) nach größeren Wellenlängen.*

Nach (10) ist der den Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen darstellende Koeffizient

$$(33) \qquad k = \sum \frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r}{\lambda_r^2} = \sum \frac{\mathfrak{N}_r \vartheta_r e_r^2}{\pi m_r \vartheta_r} = \sum \frac{e_r^2 p_r}{\pi m_r H.\mathsf{M}} \cdot d.^3)$$

1) Ebenso für Flußspat, Kalkspat.

2) C. Pulfrich, l. c. p. 639. Tabelle; auch nach F. J. Micheli, Beibl. 29. p. 445. 1905.

3) Aus (33) folgt mit (18, (18a) schließlich wieder (20).

Aus der Elektronentheorie folgt also, daß k sich bei Temperatursteigerung oder Drucksteigerung derart ändert, daß immer Proportionalität zwischen k und der Dichte d besteht, oder:

$$\frac{\delta k}{k} = \frac{\delta d}{d}. \tag{34}$$

Dabei ist es ganz gleichgültig, ob die Beweglichkeiten ϑ_r der ultraroten Ionengattungen zu- oder abnehmen bei Temperatursteigerung. Es sei $d = d_0(1 - 3\alpha t)$ oder angenähert: $d_{t+1} = d_t(1 - 3\alpha)$, d. h. $\delta d/d = -3\alpha$ pro 1^0.

Als Beispiel seien einige Ausdehnungskoeffizienten[1]) (kub.) angegeben: Quarz $\perp$ Achse: 0,000041 = 4/100000, Benzol: $3\alpha = 0{,}00124$, Wasser: 0,00018, Schwefelkohlenstoff: 0,00121. Bei festen Körpern kann also k praktisch als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Bei Flüssigkeiten wird man bei größeren Temperaturdifferenzen auf die Veränderlichkeit von k Rücksicht nehmen müssen. Es sei etwa k für Wasser bei 0^0: 0,013414 (λ in μ), dann ist nach (34)[2]) k bei 80^0: $0{,}013414(1 - 0{,}028) = 0{,}013038$.

Es fragt sich nun, ob die Folgerungen aus (32) experimentell bestätigt werden. C. Pulfrich[3]) hat wohl zuerst darauf hingewiesen, daß die Inkonstanz von

$$\frac{n^2 - 1}{d}, \quad \frac{n - 1}{d}, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

verursacht ist durch eine Änderung des Absorptionsvermögens bez. der Absorptionswirkung mit der Temperatur. Er findet[4]), daß bei allen bis jetzt untersuchten durchsichtigen festen Körpern ein positiver Rest sich ergibt, wenn man die aus der Dichteänderung berechneten Änderungen der Brechungsindizes von den beobachteten Werten $\Delta\mathfrak{N}$ subtrahiert; hierbei ist es im wesentlichen gleichgültig, welcher der drei Ausdrücke

$$\frac{n - 1}{d}, \quad \frac{n^2 - 1}{d}, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

zugrunde gelegt wird.

---

1) Bei 18^0 nach Kohlrausch, 10. Aufl. p. 622, 623. 1905.

2) δk braucht nicht unendlich klein zu sein, sondern (34) gilt auch für endliche Werte von δk.

3) C. Pulfrich, l. c. p. 641—643.

4) l. c. p. 659.

Pulfrich[1]) kommt schließlich zu dem Schlusse, daß das Verhalten durchsichtiger *fester* Körper unter dem Einfluß der Temperatur erklärt werden kann dadurch, daß eine Temperatursteigerung die Absorptionswirkung im blauen und ultrablauen Teile des Spektrums vergrößert; er kann aber nicht entscheiden, „ob nun bei sämtlichen durchsichtigen festen Körpern eine Zunahme der Absorption im Blau bei unveränderter Lage der Mitte des Absorptionsstreifens *oder* ob nur ein einfaches Vorrücken des Absorptionsstreifens in der Richtung vom blauen zum roten Ende des Spektrums stattfindet.“[2]) J. O. Reed[3]) hat die Schlußfolgerungen Pulfrichs auch bis zu Temperaturen von ca. 400° bestätigt gefunden. Meine Rechnungen für die von Pulfrich untersuchten festen Körper ließen mit Sicherheit auf eine *Verschiebung* der Absorptionsstreifen nach der Seite der längeren Wellen bei Temperatursteigerung schließen; dagegen war es natürlich nicht möglich, einen Schluß auf die Änderung des Absorptionsvermögens an den einzelnen Stellen des ultravioletten Spektrums zu ziehen.

Die Beobachtungen von J. Koenigsberger[4]) haben das Gesetz ergeben, daß in festen selektiv absorbierenden Körpern steigende Temperatur eine Verschiebung der Absorptionskurven nach größeren Wellenlängen bewirkt. Dieser Satz ist in voller Übereinstimmung mit meinen Schlußfolgerungen für feste Körper.

Außerdem bemerkt J. Koenigsberger:[5]) „Derselbe Satz gilt, wie weitere Beobachtungen ergaben, auch für Flüssigkeiten und für die Absorptionsbanden absorbierender Gase.“ Auch dies widerspricht nach meinen früheren Erörterungen nicht der Theorie[6]); insbesondere dann, wenn die untersuchten Flüssigkeiten *Lösungen* von Farbstoffen waren, so daß die Absorption durch den in einer durchsichtigen Flüssigkeit gelösten Farbstoff, also einen bei der betreffenden Temperatur ursprüng-

1) C. Pulfrich, l. c. p. 643, 656.

2) l. c. p. 663.

3) John O. Reed, Wied. Ann. **65.** p. 707—744. 1898.

4) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. **4.** p. 796—810. 1901 (Freiburger Habilitationsschrift 1900; gedruckt bei Teubner in Leipzig).

5) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. **4.** p. 805 unten. 1901; die Flüssigkeiten waren wahrscheinlich Lösungen; vgl. Ann. d. Phys. **4.** p. 803. Anm. 2.

6) Vgl. p. 28 meiner Arbeit.

lich festen Körper, bedingt ist. Von Interesse wären Absorptionsmessungen an durchsichtigen Substanzen im Ultraviolett zur Ermittelung der Änderung von λ_v mit der Temperatur; dadurch wäre dann eine direkte Prüfung der Theorie möglich. E. Flatow[1]) hat versucht, die Änderung von λ_v mit steigender Temperatur zu berechnen, indem er die von ihm gemessenen Brechungsexponenten des Wassers und des Schwefelkohlenstoffs durch die Dispersionsformel (11) bez. (2) darstellte und die Konstanten derselben für Wasser bei 0°, 20°, 40°, 60°, 80°, für Schwefelkohlenstoff bei — 10°, 0°, 20°, 40° bestimmte. Er benutzt dabei[2]) die Martensschen[3]) Werte für k und nimmt k als unabhängig von der Temperatur an; dies ist nicht erlaubt nach (34), wenn man für k so viele Stellen angibt wie Martens und Flatow. Wenn aus den Rechnungen Flatows folgt, daß λ_v mit steigender Temperatur bei Wasser sich nach der Seite der längeren Wellen[4]) verschiebt, so ist dieser Folgerung kein großes Gewicht beizulegen, da die genaue Bestimmung von λ_v schwierig ist. Es wäre nämlich für Wasser nach Flatow λ_v bei 0°: 126,13 $\mu\mu$, bei 40°: 127,44 $\mu\mu$, bei 80°: 128,64 $\mu\mu$; dagegen für Schwefelkohlenstoff: λ_v bei — 10°: 228,39 $\mu\mu$, bei + 20°: 225,47 $\mu\mu$, bei 40°: 227,76 $\mu\mu$. Jedenfalls ist der aus (32) für die Änderung der Werte λ_v gezogene Schluß von größerer Sicherheit als die direkte Berechnung von λ_v aus (2), bei der doch immer eine Annahme über die Anzahl der ultravioletten Absorptionsgebiete gemacht wird. Aus den Beobachtungen von F. J. Micheli[5]) für einige Kristalle ergibt sich nach Martens und Micheli[6]), daß für diese Kristalle λ_v mit wachsender Temperatur nach der Seite der längeren Wellen[7]) rückt, in Übereinstimmung mit meinen Folgerungen aus (32) und (14).

---

1) E. Flatow, Ann. d. Phys. **12**. p. 92, 98. 1903.
2) E. Flatow, l. c. p. 90.
3) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**. p. 632, 637. 1901.
4) E. Flatow, l. c. p. 93.
5) F. J. Micheli, Ann. d. Phys. **7**. p. 772—790. 1902.
6) F. F. Martens u. F. J. Micheli, Beibl. **29**. p. 445, 446. 1905.
7) Martens u. Micheli bezeichnen mit N den absoluten Brechungsexponenten und leiten aus

$$N^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} - k \lambda^2 \tag{11}$$

Nach der Lorentz-Planckschen Theorie wäre die Dispersionsformel für durchsichtige Medien:

(35) $$\frac{n^2+2}{n^2-1} = \frac{3}{\mathfrak{N}_1 \vartheta_1}\left(1 - \frac{b_1}{\tau^2}\right)$$ [1]

oder

(35a) $$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{p_1}{3H.\mathsf{M}} \frac{1}{\frac{1}{\vartheta_1} - \pi \frac{m_1}{e_1^2 \lambda^2}}$$ [2]

Die der Planckschen Theorie zugrunde liegende Annahme von nur einer Gattung beweglicher Ionen ist nur annäherungsweise zulässig[3]), daher kann aus der Veränderung von $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ kein Schluß auf die Veränderung von ϑ_1 gezogen werden. (35) kann auch in der Form geschrieben werden:

(36) $$\frac{n^2+2}{n^2-1} = \frac{1}{g}\left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right) \quad \text{und} \quad n^2 = 1 + \frac{\frac{3g}{1-g}\lambda^2}{\lambda^2 - \left(\frac{\lambda_0}{\sqrt{1-g}}\right)^2}$$ [4]

Flatow[5]) findet, daß für Schwefelkohlenstoff die rein experimentell ermittelte Lage des Absorptions- und Reflexionsmaximums im Ultraviolett besser mit der aus der Ketteler-schen Formel (2) oder (11) berechneten Eigenwellenlänge als mit der nach Lorentz-Planck berechneten übereinstimmt, womit zuungunsten der einfachen Planckschen Theorie entschieden ist. Unter der Annahme von mehreren beweglichen Elektronengattungen ist die Plancksche Theorie, die strenger ist als die von Drude, sehr kompliziert und noch nicht durchgeführt.[6]) Daß

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const}$$

---

durch Differentiieren den Ausdruck für die Änderung des absoluten Brechungsexponenten für 1° Temperaturerhöhung ab:

$$\Delta N = \frac{1}{2N}\left\{ d\,\mathfrak{m} + d\,\mathfrak{m}' . \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} + 2\,\mathfrak{m}'\lambda'\,d\lambda' \frac{\lambda^2}{(\lambda^2-\lambda'^2)^2} - d\,k\,.\,\lambda^2 \right\} \text{ etc.}$$

1) P. Drudes Optik, 2. Aufl. p. 381. 1906.
2) e_1 elektromagnetisch gemessen.
3) P. Drudes Optik, 2. Aufl. p. 370. 1906.
4) E. Flatow, l. c. p. 90.
5) E. Flatow, l. c. p. 102—106.
6) P. Drudes Optik, 2. Aufl. p. 368—371. 1906.

nicht den tatsächlich vorhandenen Verhältnissen entspricht, hat in verschiedener Weise Ketteler gezeigt. Aus seiner Theorie der Volum- und Refraktionsäquivalente folgert er den Ausdruck

$$\frac{n^2-1}{d}(1-\beta d) = C \quad (37)$$

[1])

oder

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} = \frac{\frac{1}{3}C}{1+(\frac{1}{3}C-\beta)d}. \quad (37a)$$

Später hat er anstatt C eine Größe $\mathfrak{M} = C(1+ae^{-\varkappa t})$ eingeführt. Ketteler zeigt, daß $\frac{1}{3}C-\beta$ nicht Null ist, wie es bei Gültigkeit der Formel von Lorenz und Lorentz[2]) sein sollte, sondern meistens eine nicht zu vernachlässigende positive Größe, bei Wasser eine negative Größe.[3]) Die Unzulässigkeit der Lorenzschen Formel zeigt Ketteler[4]) noch auf eine andere Art, indem er einführt

$$\frac{n^2-1}{n^2+\chi}\,\frac{1}{d} = K, \quad (38)$$

wobei er nach Versuchen von Weegmann und von Knops Werte von χ bis zu 4,8 findet, während die Lorenzsche Theorie für alle Substanzen den Wert $\chi = 2$ verlangt. Nach Weegmann[5]) nimmt bei den 12 von ihm untersuchten Substanzen bei der Steigerung der Temperatur von 10° auf 30° das spezifische Brechungsvermögen $\frac{n_a^2-1}{n_a^2+2}\,\frac{1}{d}$ zu, beispielsweise bei Benzol von 0,33246 bis auf 0,33301.

W. Voigt[6]) hat schon im Jahre 1901 die Veränderung der optischen Eigenschaften ponderabler Körper durch mechanische und thermische Deformation behandelt auf Grund der Elektronentheorie. Die von ihm benutzte Dispersionsformel[7]) ist nur formal von der von Drude erhaltenen verschieden, da ja die theoretische Grundlage bei beiden dieselbe ist. Ins-

1) E. Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 289. 1887.

2) L. Lorenz, Wied. Ann. **11.** p. 70. 1880 und H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9.** p. 641. 1880.

3) E. Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 290. 1887.

4) E. Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 288. 1887; **33.** p. 357, 358. 1888.

5) Weegmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **2.** p. 260. 1888.

6) W. Voigt, Ann. d. Phys. **6.** p. 459—505. 1901; vgl. auch F. Pockels, Ann. d. Phys. **7.** p. 768—770. 1902.

7) W. Voigt, l. c. p. 461, Formel (5).

besondere[1]) ist k_s bei Voigt $= 4\pi(e'_h{}^2/\vartheta_h)$, $h_s = r_h e'_h{}^2$. ϑ bei Voigt ist $\lambda/2\pi c$. Voigt[2]) gibt zunächst allgemeine Ansätze für die Änderung der Parameter h_s und k_s bei sehr schwachen Einwirkungen einer Deformation auf das optische Verhalten eines Körpers. Aus diesen Ansätzen und aus seiner Formel (5) leitet Voigt die *nach* der Deformation gültige Dispersionsformel[3]) ab und zieht hieraus alle seine Schlußfolgerungen. Im IV. Abschnitt seiner Arbeit berücksichtigt er die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Elektronen und verallgemeinert auf diese Weise die in den drei ersten Abschnitten erhaltenen Resultate. Voigt gibt am Schlusse seiner Abhandlung keine Zusammenfassung der von ihm gefundenen Resultate; ich habe daher die von Voigt gezogenen Schlüsse im folgenden möglichst kurz zusammengestellt, da es mir darauf ankam, die Hauptfolgerungen aus der Elektronentheorie in bezug auf die Dispersion und Absorption des Lichtes zu zeigen und weil die wichtige Arbeit von Voigt scheinbar nicht genügend Beachtung gefunden hat.[4]) n' sei der Brechungsindex nach einer Temperaturerhöhung bei konstantem Druck, n_d nach einer allseitig gleichen mechanischen Dilatation, ϱ' und ϱ_d die entsprechenden Dichten. Ich stelle nun die Voigtschen Resultate zusammen:

1. Von den Formeln

$$\frac{n^2-1}{\varrho} = \text{const}, \quad \frac{n-1}{\varrho} = \text{const}, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{\varrho} = \text{const}$$

wird im allgemeinen *keine* durch die Elektronentheorie geliefert.

2. Das in λ^2 multiplizierte Glied der gebräuchlichen Reihenentwickelung für $n^2 - 1/\varrho$ bleibt bei einer allseitig gleichen

---

1) Gl. (1) bei Voigt p. 460, Gl. (3) meiner Arbeit.

2) W. Voigt, l. c. p. 461.

3) W. Voigt, l. c. p. 462 (11); p. 463 (15); p. 464 (17); p. 478 (46) und (47).

4) Z. B. P. Drude in der 2. Aufl. seines Lehrb. d. Optik, p. 380, erwähnt gar nicht die Mögiichkeit einer Änderung der Beweglichkeiten ϑ_h mit der Dichte; außerdem fehlt die Voigtsche Erklärung für die Kundtsche Regel, für die Veränderlichkeit der Absorptionsspektra mit der Temperatur in Kaysers Spektroskopie III. Bd. 1905, p. 85 und 99; dagegen ist die Voigtsche Arbeit im II. Bd. von Kaysers Spektroskopie p. 205 erwähnt und in Winkelmanns Handb. 2. Aufl. VI. Bd. p. 1327 (Autor P. Drude). 1906.

Dilatation, sei sie nun mechanisch oder thermisch bewirkt, ungeändert.

3. Werden alle ultravioletten Elektronengattungen durch eine Deformation bezüglich der quasielastischen Kraft im gleichen Sinne beeinflußt, so bewahren die Differenzen

$$\frac{n_d^2 - 1}{\varrho_d} - \frac{n^2 - 1}{\varrho} \quad \text{bez.} \quad \frac{n'^2 - 1}{\varrho'} - \frac{n^2 - 1}{\varrho}$$

bei wechselnden Farben ihr Vorzeichen, während ihre absoluten Werte mit abnehmender Schwingungsperiode zunehmen.

4. Die quasielastischen Kräfte, welche die Elektronen einer *Flüssigkeit* erfahren, nehmen durch eine Kompression im Mittel ab, die Stabilität der Elektronenbewegung um die Ruhelage wird also geringer. Für eine Erwärmung unter konstantem Druck gilt das Umgekehrte. Bei Gasen äußert sich der Einfluß der Temperatur in der gleichen Weise wie bei Flüssigkeiten. Die Absorptionsstreifen von Flüssigkeiten im Ultraviolett wandern der Regel nach bei einer Temperaturerhöhung unter konstantem Druck nach der Seite der kürzeren Wellen.

5. Die quasielastischen Kräfte, welche die Elektronen in einem *festen* optisch isotropen *Körper* erfahren, nehmen durch eine allseitig gleiche Kompression im Mittel *zu*, die Stabilität der Elektronenbewegung wird also größer. Für eine Erwärmung unter konstantem Druck gilt das Umgekehrte. Temperatursteigerung bewirkt eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach großen Wellenlängen hin.

6. Wenn von mehreren Elektronengattungen jede für sich einen schmalen Streifen mit schwacher Absorption hervorruft, und die verschiedenen Streifen hinlänglich voneinander entfernt liegen, so behalten, solange direkte Kraftwirkungen zwischen den verschiedenen Elektronen in merklicher Weise nicht stattfinden, die Streifen Lage und Breite ungeändert bei, wenn die verschiedenen Elektronengattungen gleichzeitig zur Wirkung kommen.

7. Bei einem Medium mit nur einem Absorptionsstreifen gestattet die Untersuchung des Verhaltens von n in den merklich absorptionsfreien Gebieten bei einer Dilatation die Verschiebung des Absorptionsstreifens selbst zu bestimmen; sie

ergibt aber nichts über die Änderung der Intensität und der Breite des Streifens infolge der Dilatation.

Je nachdem der Parameter f oder b einen positiven oder einen negativen Wert besitzt, wandert bei einer thermischen oder mechanischen Dilatation der Absorptionsstreifen nach der violetten oder roten Seite des Spektrums.

8. Bedeutung der Parameter f und b: Dieselben charakterisieren die Änderung der quasielastischen Kraft $k_s . x_s$ mit Temperatur und Druck. Die räumliche Dilatation Δ sei definiert durch $1 - \Delta = \varrho'/\varrho$ bez. ϱ_d/ϱ. k_s geht bei Änderung der Temperatur bez. des Druckes über in $k_s(1 + \beta'_s)$ bez. $k_s(1 + \beta_s)$ für allseitig gleiche Dilatation. Es ist $\beta'_s = f_s . \Delta$ und $\beta_s = b_s . \Delta$. Die Parameter f_s kommen also in Betracht bei einer thermischen Dilatation (Temperaturerhöhung bei konstantem Druck), die Parameter b_s bei einer allseitig gleichen mechanischen Dilatation $k'_s = k_s(1 + f_s . \Delta)$ und $k_{s\,d} = k_s(1 + b_s . \Delta)$.

Im IV. Abschnitt:

9. Wenn die mittleren Entfernungen zweier Moleküle groß sind gegen diejenigen der Atome eines Moleküls, d. h. im Falle verschwindender *inter*molekularer Wirkungen, gilt für eine Substanz in merklich durchsichtigen Spektralbereichen die Newtonsche Formel $n^2 - 1/\varrho = \text{const}$; bei absorbierenden Medien gilt für den komplexen Brechungsindex $\nu = n(1 - i\varkappa)$ die Beziehung $\nu^2 - 1/\varrho = \text{const} = \Gamma$ (komplex). Außerdem gilt für eine Mischung verschiedener Substanzen (Molekülarten) die Mischungsregel:

$\mathfrak{N} . \Gamma = \sum \mathfrak{N}_\alpha . \Gamma_\alpha$ ($\mathfrak{N}$ bez. $\mathfrak{N}_\alpha$ Molekülzahl im Kubikzentimeter).

10. Aus der in 9. angegebenen Mischungsregel folgt für den Fall, daß in dem betrachteten Spektralbereich nur eine einzige Molekülgattung merkliche Absorption liefert, die Kundtsche Regel: Bei der Lösung gleicher Quanta einer absorbierenden Substanz in gleichen Volumina verschiedener merklich durchsichtiger Lösungsmittel rücken deren Absorptionsstreifen um so weiter nach der roten Seite des Spektrums, je steiler an der Stelle des Streifens die Kurve für den Brechungsindex des Lösungsmittels mit wachsender Wellenlänge fällt.

11. Wenn die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen *desselben* Moleküls vernachlässigt werden können, d. h. im Falle

unmerklicher *intra*molekularer Wirkungen, gilt unter der Annahme, daß nur *eine* Elektronengattung vorhanden ist, in Spektralbereichen unmerklicher Absorption die Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+\chi}\,\frac{1}{d} = \text{const},$$

wobei χ eine unbestimmt gebliebene Konstante ist; bei absorbierenden Medien gilt für den komplexen Brechungsindex ν die Beziehung:

$$\frac{\nu^2-1}{\nu^2+\chi}\cdot\frac{1}{d} = \text{const}.\,(\text{komplex})$$

und schließlich für die komplexe spezifische Refraktion P einer Substanz mit mehreren Elektronenarten die Regel:

$$\mathfrak{N}\,.\,P = \sum \mathfrak{N}_a\,.\,P_a.$$

Aus dieser kann die bei gewissen Lösungen auftretende Abweichung von der Kundtschen Regel erklärt werden.

Allerdings lassen sich, wie ich gezeigt habe, sechs dieser zehn Sätze einfacher entwickeln, ohne Einführung von neuen Parametern in die an Koeffizienten schon ziemlich reiche Dispersionstheorie; nämlich der Satz 1 folgt aus (32) und den Bemerkungen zu (35a), der Satz 2 aus (33) und (34), der Satz 3 aus (32) durch die einfache Umformung

$$(39)\qquad \frac{n'^2-1}{\varrho'} - \frac{n^2-1}{\varrho} = \frac{1}{H\,.\,\mathsf{M}}\sum' \frac{p_h(\vartheta_h'-\vartheta_h)}{\left(\frac{1}{\vartheta_h}-\pi\frac{m_h}{e_h^2\lambda^2}\right)^2\vartheta_h^2}\ ^{1}),$$

der Satz 4 aus (32) und Tabelle 1 (für Flüssigkeiten), und aus (14), der Satz 5 ebenfalls aus (32) und (14), (32a), der Satz 7 aus (14).

Zu Satz 10 und 11 ist zu bemerken, daß in zahlreichen Fällen die Kundtsche Regel nicht gilt[2]), und daß außerdem tatsächlich die Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+\chi}\,\frac{1}{d} = \text{const}.$$

---

1) Es wurde hierbei

$$\left(\frac{1}{\vartheta_h'}-\pi\frac{m_h}{e_h^2\lambda^2}\right)\left(\frac{1}{\vartheta_h}-\pi\frac{m_h}{e_h^2\lambda^2}\right)\vartheta_h\vartheta_h' \quad\text{durch}\quad \left(\frac{1}{\vartheta_h}-\pi\frac{m_h}{e_h^2\lambda^2}\right)^2\vartheta_h^2$$

ersetzt.

2) Z. B. Kaysers Spektroskopie **3.** p. 84 unten. 1905.

besser zutrifft als die Lorenzsche

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = \text{const.}^{1})$$

Im Anschluß an die Voigtsche Arbeit untersuchte Houstoun[2]) den Einfluß der Temperatur auf die *Absorption* des Lichtes in isotropen Körpern. Er bestimmt Extinktionskoeffizienten im sichtbarem Spektrum für sieben farbige Gläser und sieben Lösungen, insbesondere zieht er aus seinen Beobachtungen an zwei Goldrubingläsern den bemerkenswerten Schluß, daß wahrscheinlich die Anzahl der Elektronen pro Masseneinheit mit Eigenschwingungen in dem sichtbaren Spektrum sich beim Erhitzen ändert.[3])

§ 3. Dispersionsmessungen.

Zur Messung der Dispersion von Benzol, α-Monobromnaphthalin und Methyljodid im sichtbaren Spektrum habe ich die Methode des in sich zurückkehrenden Strahles, die sogenannte Autokollimationsmethode[4]) angewendet. Gemessen wird der

1) Vgl. die Bemerkungen zu Formel (37) nnd (38) meiner Arbeit.

2) R. A. Houstoun, Ann. d. Phys. **21.** p. 535—573. 1906. Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Absorption des Lichtes in isotropen Körpern. Göttinger Dissertation 1906 (53 Seiten und 2 Tafeln). Houstoun legt seinen Rechnungen für *durchsichtige* feste Körper (p. 38—42) auch die Beobachtungen Pulfrichs zugrunde, doch benutzt Houstoun die Reihenentwickelung

$$n^2 = -k\lambda^2 + A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4},$$

welche Formel aber, wie ich p. 18 gezeigt habe, für einigermaßen stark dispergierende Substanzen nicht zulässig ist. Dies ist auch der Grund dafür, daß Houstoun für Steinsalz, Sylvin, Quarz und Flußspat zu große Werte für k findet (bei Houstoun D genannt); z. B. findet Houstoun für Flußspat $D = 0{,}01659$ (λ in μ), d. h. $k = 16{,}59 \cdot 10^5\,\text{cm}^{-2}$, während nach Ketteler $k = 4{,}88 \cdot 10^5\,\text{cm}^{-2}$ und nach Paschen $k = 3{,}20 \cdot 10^5\,\text{cm}^{-2}$.

3) R. A. Houstoun, l. c. p. 565, 573.

4) Abbe, Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper, Maukes Verlag, Jena 1874 und Czapski, Apparate nach Abbe, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **9.** p. 361—363. 1889. Die Abbesche Autokollimationsmethode wurde für feste Körper angewandt von C. Pulfrich, Wied. Ann. **45.** p. 609—665. 1892 und von J. O. Reed, Wied. Ann. **65.** p. 707—744.

Einfallswinkel der Strahlen bestimmter Farbe an der dem Fernrohr zugekehrten Prismenfläche, der zugehörige Brechungswinkel ist bei diesem Verfahren gleich dem brechenden Winkel φ des Prismas. Mit Hilfe einer „Dispersionstrommel" werden die Differenzen zwischen diesen Einfallswinkeln für bestimmte Farben gemessen, indem nämlich mittels der Dispersionstrommel das Prisma der Reihe nach in diejenigen Lagen gedreht wird, bei denen für bestimmte Spektrallinien Autokollimation stattfindet.

Die zur Berechnung des Brechungsexponenten und der Dispersion nötigen Formeln sind:

(40) $$n = \frac{\sin \beta}{\sin \varphi}.$$

(41) $$\Delta n = \frac{\cos\left(\beta_1 + \frac{\Delta \beta}{2}\right) \sin \Delta \beta}{\sin \varphi}.$$ [1])

β_1 ist der Einfallswinkel der Strahlen an der vorderen Prismenfläche für eine als Ausgangspunkt gewählte Farbe, $\Delta \beta = \beta_i - \beta_1$ die Differenz der Einfallswinkel (die zum gleichen Brechungswinkel φ gehören); dieser Differenz $\Delta \beta$ entspricht die Dispersion $\Delta n = n_i - n_1$. Bei Verwendung von (40) wird eine siebenstellige Logarithmentafel benutzt; dann genügt diese Formel auch zur Berechnung der Dispersion; bei (41) genügt schon eine fünfstellige Logarithmentafel, selbst bei sehr genauen Beobachtungen. n ist der Brechungsexponent der Substanz gegen Luft von (nahe) gleicher Temperatur und dem jeweils herrschenden Barometerstand.

Eine eingehende Beschreibung der Methode findet sich in der zitierten Schrift von Abbe. Das von mir benutzte Spektrometer wurde gebaut von der Firma C. Zeiss in Jena. Das Intervall zwischen zwei Strichen des großen Teilkreises war 10′.

1898. Die Methode des in sich zurückkehrenden Strahls wurde schon von J. Duboscq 1860 und O. Littrow 1863 verwendet (vgl. Abbe, l. c. p. 4 und Kaysers Spektroskopie 1. p. 375 Anm. 2, p. 511—513. 1900.

1) Abgeleitet aus

$$\Delta n = \frac{2 \cos\left(\beta_1 + \frac{\Delta \beta}{2}\right) \sin \frac{\Delta \beta}{2}}{\sin \varphi}.$$

Zur Ablesung des Teilkreises dienten zwei Mikrometermikroskope, bei denen ein Trommelteil $10{,}07_4'' \pm 0{,}005''$ bez. $10{,}159'' \pm 0{,}003''$ entsprach. Ein Teil des Umfanges der Dispersionstrommel[1]), die durch eine Achsenklemme mit dem Teilkreis verbunden werden konnte, betrug $6{,}040_2'' \pm 0{,}0002''$.

Zur Ermittelung der letzteren Konstanten wurde ein Winkel von 3^0 benutzt an verschiedenen Stellen des Teilkreises. $\pm 0{,}0002''$ ist der wahrscheinliche Fehler des aus vielen Messungen erhaltenen Mittelwertes, berechnet als $2/3\,E$, wo der mittlere Fehler des Mittelwertes

$$(42) \qquad E = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \ldots + \Delta_n^2}{n(n-1)}}\,.$$ [2])

Außerdem wurde die Schraube der Dispersionstrommel von Gang zu Gang mit den Teilen des großen Teilkreises verglichen und auch ein von Abbe angegebenes Verfahren zur Untersuchung der Schraube benutzt.[3]) Es ergab sich daraus, daß bei Rechnung mit dem Reduktionsfaktor $6{,}040_2''$ ein systematischer Fehler einer Winkeldifferenz vom *Höchst*betrag $6''$ möglich ist. Bei allen Einstellungen wurde an allen drei Trommeln stets die gleiche Drehungsrichtung beibehalten.[4])

Das von mir benutzte Flüssigkeits-Hohlprisma wurde angefertigt von der Firma Steinheil in München. Die Röhre r (Fig. 1) ermöglicht eine bequeme Füllung des Prismas mit der zu untersuchenden Flüssigkeit; das Thermometer (0—40^0) sitzt am unteren Ende der Röhre r auf; diese ist an ihrem unteren Ende außen schwach konisch geschliffen, entsprechend der Bohrung in dem Prismenkörper, oben wird die Röhre durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel s verschlossen.

Die beiden Deckplatten sind auf den Glaskörper gekittet. Das in Grad geteilte Thermometer war durch Vergleich mit einem Normalthermometer für das benutzte Intervall geeicht worden und wurde zur Erzielung größerer Genauigkeit mittels eines Mikroskops mit Okularskala abgelesen. Die Einrichtung

---

1) Der Umfang der Trommel ist in 100 Teile geteilt, also eine Umdrehung = $10'\,4{,}0''$.

2) F. Kohlrauschs Lehrbuch der prakt. Physik. 9. Aufl. p. 2. 1901.

3) Abbe, l. c. p. 20 u. 36.

4) Abbe, l. c. p. 36, bes. Anm. 1.

des von Abbe[1]) angegebenen Prismentischchens zeigen Figg. 2 und 3.

Als Lichtquelle diente eine elektrische Bogenlampe mit Regulierungsvorrichtung, deren untere positive Kohle auf 7 cm Länge ausgebohrt war, es wurden der Reihe nach Kohlen mit Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat, Borax benutzt. Die Spektrallinien wurden identifiziert mittels eines Spektralapparates mit

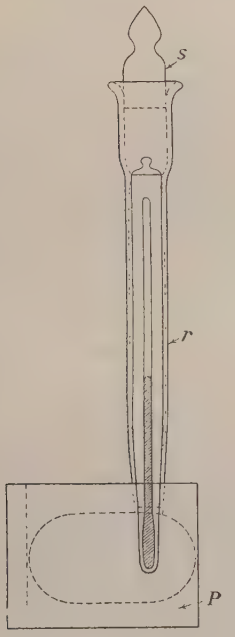


Fig. 1 ($^2/_3$ nat. Gr.).

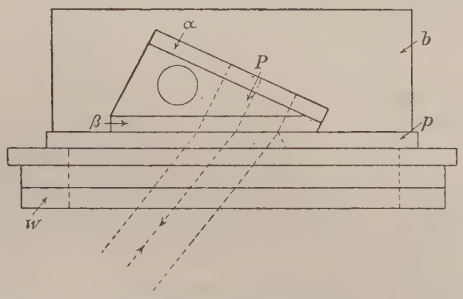


Fig. 3 ($^2/_3$ nat. Gr.).

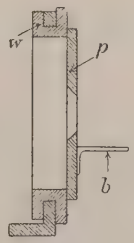


Fig. 2 ($^1/_3$ nat. Gr.).

großer Dispersion. Von dem Lichtbogen wurde mittels einer Linse ein Bild auf die freie Endfläche des zur Beleuchtung des Spaltes dienenden Reflexionsprismas entworfen.

Zwischen Bogenlampe und Linse befand sich zur Absorption der strahlenden Wärme ein mit Wasser gefüllter Glastrog. Außerdem befand sich die Bogenlampe vor dem Fenster, also außerhalb, des im Keller befindlichen Beobachtungsraumes. Zur Vermeidung von Erschütterungen des Spektrometers befand

1) Abbe, l. c. Taf. I, Figg. 1 u. 4.

sich dies allein auf einem Tischchen, während das Ablesemikroskop für das Thermometer an einem direkt auf dem Boden stehenden Stativ angebracht war und die Projektionslinse mit einem Schutzschirm (mit Öffnung für die Linse) auf einem andern Tisch sich befand. Zum Beleuchten des Gesichtsfeldes der beiden Mikrometermikroskope, der Dispersionstrommel und des Thermometers bei der Ablesung dienten kleine Glühlämpchen, so daß während der Dauer einer Versuchsreihe die Temperatur ziemlich konstant war.

Zunächst wurde das Spektrometer und das Prisma nach bekannten Methoden[1]) justiert, d. h. die optische Achse des Spaltfernrohrs senkrecht zur Drehachse des Prismentischchens, der Spalt senkrecht zur Ebene des Teilkreises, der Hauptschnitt des Prismas senkrecht zur Drehachse orientiert und gleichzeitig das Spaltfernrohr auf Parallelstrahlen eingestellt. Aus Fig. 3, welche die Aufstellung des Prismas zeigt und den Strahlengang im Prisma andeutet, geht hervor, daß die dicke Wand *w* des Ringes die Beobachtung nicht stört. Bei den Dispersionsmessungen wurde die Dispersionstrommel mittels einer Achsenklemme mit dem Teilkreis verbunden und diese Klemmung während der ganzen Dauer der Dispersionsmessung belassen. Meist wurden für jede der Spektrallinien zehn Einstellungen vorgenommen, oft auch eine größere Anzahl. Nach jedesmaligem Durchmessen des Spektrums wurde die Temperatur abgelesen. Nach Beendigung dieser Einstellungen auf die Spektrallinien wurde nicht nur zu einer Stellung der Dispersionstrommel der zugehörige Einfallswinkel mittels der beiden Mikrometermikroskope ermittelt, sondern meist zu sechs verschiedenen Stellungen, um eventuelle grobe systematische Fehler zu eliminieren. Anschließend an die Dispersionsmessungen wurden immer Messungen des Prismenwinkels vorgenommen; die eine Fläche dss Prismas war versilbert.

Die drei von mir untersuchten Substanzen waren bezogen von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

---

1) Abbe, l. c. p. 16—21, außerdem etwa H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1. § 331—337. 1900. Die wirksame Objektivöffnung wurde durch eine Blende ein für allemal auf einen Kreis von 15 mm Durchmesser reduziert; dies entspricht dem Durchmesser der Öffnung der Platte *p*, an der das Tischchen für das Prisma befestigt ist.

A. Benzol, thiophenfrei, C_6H_6, $d\frac{18,5}{4} = 0,881$.[1])

Tabelle 2.

1. Kaliumcarbonat in der positiven Kohle, mittlere Beobachtungstemperatur $18,5_3^0$ [$18,4_8^0$ bis $18,5_8^0$].

λ in $\mu\mu$	E[2])	Brechungsexp. gegen Luft, n
768,523	2,8″	1,49260
692,50	3,8″	1,49570
670,82	1,9″	1,49686
589,317	0,7″	1,50238
583,223	1,1″	1,50288
535,988	1,0″	1,50760
511,268	1,1″	1,51069
496,55	2,5″	1,51286
404,582	4,0″	1,53318

Der Prismenwinkel ist 24° 56′ 19″; diese Zahl ist das Mittel aus 17 Werten, wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes 0,7″, wahrscheinlicher Fehler der einzelnen Messung $0,7 \cdot \sqrt{17} = 3,3''$; die größte vorkommende Abweichung war 8″. Diese 17 Werte wurden erhalten an verschiedenen Stellen der Prismendeckplatten, gleichviel ob die eine Platte versilbert war oder nicht.

2. Lithiumcarbonat in der pos. Kohle, mittl. Beobachtungstemp. $18,6_4^0$.

λ in $\mu\mu$	E	n
670,82	2,8″	1,49673
610,377	2,8″	1,50061
589,317	2,9″	1,50227
497,211	2,5″	1,51262
460,237	3,5″	1,51898
413,244	3,5″	1,53041

3. Borax in der pos. Kohle, mittl. Beobachtungstemp. $18,7_4^0$.

λ in $\mu\mu$	E	n
615,770	5,1″	1,50009
589,317	4,3″	1,50218
568,565	4,4″	1,50398
498,141	4,9″	1,51238

Die Beobachtungsreihen 2 und 3 werden nachher (§ 5) mittels der Werte n für die gelbe Na-Linie auf die Tempe-

1) Die Dichten der drei Flüssigkeiten bestimmte ich für die betr. Temperatur mit einem Pyknometer von 2,8336 ccm Volumen (bei 15°).

2) E ist der mittlere Fehler des Mittelwertes des Ablesung an der Dispersionstrommel.

ratur $18{,}5_3^0$ reduziert; für diese kleinen Temperaturintervalle von $0{,}1^0$ bez. $0{,}2^0$ kommt die Verschiedenheit des Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex für verschiedene Wellenlängen nicht in Betracht; denn es sind die äußersten Grenzen der Temperaturkoeffizienten [Änderung der Brechungsexponenten pro 1^0] für Benzol:

nach Weegmann:[1]) 0,000630 und 0,000671,
„ Gladstone:[2]) 0,000597 „ 0,000662.

Bei der einen Deckplatte des für Benzol benutzten Prismas bildeten die beiden Flächen einen Winkel von 12″.[3]) Diese Deckplatte wurde für die Versuche mit Bromnaphthalin und Methyljodid durch eine neue planparallele Platte[4]) ersetzt; außerdem wurde die äußere Fläche der hinteren Prismendeckplatte nicht versilbert. Der Prismenwinkel ist nun 24^0 57′ 13″; wahrscheinlicher Fehler des Mittelwertes 0,9″; größte vorkommende Abweichung vom Mittel 7″.

Tabelle 3.

B. α = **Monobromnaphthalin,**

$C_{10}H_7Br$, $d\frac{14{,}75}{4} = 1{,}487$.

Mittlere Beobachtungstemp. $14{,}7_5^0$.

λ in $\mu\mu$	E	n
670,82	1,8″	1,64951
610,377	1,1″	1,65667
589,317	2,2″	1,65982
497,211	2,3″	1,68010
460,237	3,0″	1,69317
413,244	3,1″	1,71848
404,582	6,4″	1,72472

Tabelle 4.

C. **Methyljodid,** CH_3J,

$d\frac{14{,}7}{4} = 2{,}280$.

Mittlere Beobachtungstemp. $14{,}7^0$.

λ in $\mu\mu$	E	n
670,82	3,0″	1,52868
610,377	1,3″	1,53285
589,317	2,0″	1,53464
497,211	2,2″	1,54592
460,237	2,6″	1,55290
413,244	2,9″	1,56524
404,582	5,0″	1,56787

1) Landolt-Börnsteins Tabellen, p. 439. 1894 oder Weegmann, l. c. p. 236; vgl. Anm. 4, p. 27 meiner Arbeit.

2) Landolt-Börnsteins Tabellen, p. 673. 1905.

3) Von mir gemessen von dem von Abbe, l. c. p. 27, angegebenen Verfahren.

4) Ebenfalls von der Firma Steinheil.

§ 4. Fehlerquellen und erreichte Genauigkeit bei meinen Dispersionsmessungen.

Zunächst hat die Abbesche Methode einen kleinen prinzipiellen Fehler[1]) der daraus entsteht, daß in Wirklichkeit das Zusammenfallen des Spaltbildes mit dem Spalt nicht direkt beobachtet werden kann, weil der Spalt von dem Reflexionsprisma bedeckt ist. Um zu entscheiden, wie groß der dadurch entstehende Fehler ist, bestimmte ich die Neigung der Lichtstrahlen, die von dem der Fernrohrachse am nächsten liegenden Spaltpunkte kommen, zum Hauptschnitt des Prismas und fand $\varepsilon = 12'$. Es wird also am Teilkreis die Projektion auf den Hauptschnitt gemessen. Für die Brechung der Projektion gilt die Beziehung:

$$n^2 - 1 = (\nu^2 - 1)\cos^2 \varepsilon .^2)$$

n sei der wahre, ν der gemessene Brechungsexponent.

Zu $\nu = 1{,}50000$ gehört $n - \nu = -0{,}5 \cdot 10^{-5}$, zu $\nu = 1{,}70000$ gehört $n - \nu = -0{,}7 \cdot 10^{-5}$. Diese Korrektionen sind so klein, daß sie bei meinen Messungen nicht in Betracht kommen.

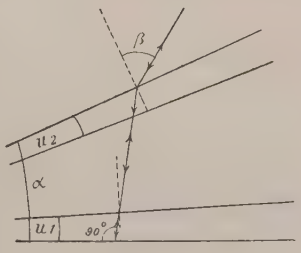


Fig. 4.

Bei dem für die Versuche mit Benzol benutzten Prisma war der Winkel zwischen den beiden Außenflächen 24° 56′ 19″, und die hintere Platte war schwach prismatisch mit einem Winkel $u_1 = 12''$. Nach der von Abbe[3]) angegebenen Formel wurde die an den gemessenen Werten n anzubringende Korrektion $c \cdot 10^{-5}$ berechnet, und zwar für $u_1 = 15''$, $u_2 = 0$, $\alpha = 24^\circ\, 56'\, 19''$.

---

1) C. Pulfrich, l. c. p. 612, benutzte die Anordnung, daß das Autokollimationsbild in der Brennebene *neben* dem Spalt beobachtet wurde; bei dem von mir benutzten Apparat wurde das Autokollimationsbild zwischen zwei Spaltbacken eingestellt, welche die Fortsetzung des Spaltes bilden, also die ursprüngliche Abbesche Anordnung, vgl. Abbe, l. c. p. 13 u. Taf. I, Fig. 2.

2) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1. Formel (14) § 258. 1900.

3) Abbe, l. c. p. 30, 31.

Tabelle 5.

$c = (n - \nu) \operatorname{cotg} \alpha \,.\, u_1 \,.\, 10^5.$

		n					
		1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
ν	1,5	−3,1	−1,6	0	+1,6	+3,1	+4,7
	1,6	−4,7	−3,1	−1,6	0	+1,6	+3,1
	1,7	−6,3	−4,7	−3,1	−1,6	0	+1,6
	1,8	−7,8	−6,3	−4,7	−3,1	−1,6	0

n ist der Brechungsindex der Flüssigkeit, ν der Brechungsindex der Glasplatte (im Mittel 1,52),

$$n = \frac{\sin \beta}{\sin \varphi} + c \,.\, 10^{-5}.$$

Da für Benzol $n = 1{,}49$ bis $1{,}53$, so ist eine Korrektion wegen dieses kleinen Fehlers der einen Deckplatte überflüssig; bei den Messungen an Bromnaphthalin und Methyljodid kommt diese Korrektion überhaupt nicht in Betracht.

Um zu kontrollieren, wie groß die Exzentrizitätsfehler des Teilkreises sind, bildete ich für alle Messungen die Differenz der an beiden Mikroskopen erhaltenen Ablesungen und fand als äußerste Werte $180^0\ 3'\ 14''$ und $180^0\ 3'\ 34''$; diese Exzentrizitätsfehler traten hervor bei der Bestimmung des Prismenwinkels, dagegen zeigte sich ihr Einfluß in sehr viel geringerem Grade bei Messung der Einfallswinkel.

Der Fehler eines Brechungsexponenten n sei δn; es ist, im ungünstigsten Falle,

$$\delta n = \left(\frac{\cos \beta}{\sin \varphi}\, \delta \beta\right) + \left(\frac{\sin \beta \cos \varphi}{\sin^2 \varphi}\, \delta \varphi\right), \tag{43}$$

mit Vernachlässigung von Größen höherer Ordnung. Ich habe $\delta \beta = 10''$ angenommen; dieser Fehler rührt erstens her von einem bei Ablesung der Temperatur möglichen Fehler und zweitens von einem Fehler in der Bestimmung des Einfallswinkels. Unter allen Umständen kommt die auf die Messungen verwandte Sorgfalt beim Winkel φ dem Resultate mehr als beim Winkel β zugute.[1]) Für $\delta \varphi = 1''$ und $\varphi = 24^0\ 57'$ wird

1) Abbe, l. c. p. 38: $\delta n = n(\operatorname{cotg} \beta\, \delta \beta - \operatorname{cotg} \varphi\, \delta \varphi)$.

$\delta n = 10 . 10^{-5}$ für β zwischen 39^0 und 47^0. Der Fehler der Dispersion ist

$$\delta(\Delta n) = \frac{\cos\left(\beta_1 + \frac{\Delta\beta}{2}\right)}{\sin\varphi}\,\delta(\Delta\beta). \tag{44}$$

Für $\varphi = 24^0\ 57'$ und $\delta(\Delta\beta) = 10''$ folgt beispielsweise $\delta(\Delta n) = 9{,}2 . 10^{-5}$ für $\beta_1 + \Delta\beta/2 = 39^0\ 0'$ und $8{,}1 . 10^{-5}$ für $\beta_1 + \Delta\beta/2 = 47^0\ 0'$.

$\delta(\Delta\beta)$ wird berechnet aus der Quadratwurzel der Summe der Quadrate der mittleren Einstellungsfehler für die beiden Enden des Intervalles.[1]) Der größte bei meinen Messungen vorkommende mittlere Fehler von $\Delta\beta$ ist

$$\delta(\Delta\beta) = \sqrt{6{,}4^2 + 3{,}1^2} = 7{,}1''\,;$$

diesem entspricht ein größter mittlerer Fehler der Dispersion von $6 . 10^{-5}$. Meist war jedoch der mittlere Fehler der Dispersion viel kleiner, etwa aus

$$\delta(\Delta\beta) = \sqrt{2{,}0^2 + 1{,}3^2} = \pm 2{,}4''$$

folgt

$$\delta(\Delta n) = \pm 2 . 10^{-5}.$$

Zu diesen, aus der mittleren Unsicherheit der Einstellung auf die Spektrallinien berechneten mittleren Fehlern können noch systematische Fehler hinzukommen, die von periodischen Fehlern der Schraube, die zur Dispersionstrommel gehört, herrühren; hierdurch kann $\Delta\beta$ im Maximum um $6''$[2]), Δn um $\pm 5 . 10^{-5}$ gefälscht werden; sollten diese eliminiert werden, dann müßte für die einzelnen Teile der Schraube durch eine besondere Untersuchung diejenige Korrektion ermittelt werden, die an den mit dem Reduktionsfaktor 6,040″ berechneten Werten anzubringen ist.

Demnach beträgt der mittlere Fehler der Dispersion höchstens $\pm 7 . 10^{-5}$, in den meisten Fällen $\pm 2 . 10^{-5}$; außerdem könnten noch systematische Fehler der Schraube der Dispersionstrommel die Dispersion um $\pm 5 . 10^{-5}$ fälschen.

1) Kohlrauschs Lehrb. der prakt. Physik, 9. Aufl. p. 7. 1901.

2) Vgl. p. 42 meiner Arbeit.

Die Unsicherheit der absoluten Werte der Brechungsindizes für die betreffende Temperatur beträgt $\pm 10 . 10^{-5}$.

Das Abbesche Spektrometer erweist sich also als sehr geeignet, die Dispersion rasch und genau zu messen, und dies ist insbesondere bei Flüssigkeiten wichtig, bei denen der Brechungsindex sehr stark abnimmt mit wachsender Temperatur.[1])

Ein Kriterium für die Genauigkeit der Dispersionsmessungen ergibt sich aus der Betrachtung der Änderung der Neigungstangente der Refraktionskurve mit abnehmender Wellenlänge.[2]) Nach Pulfrich gilt nämlich der Satz: „Für alle *durchsichtigen* festen Körper und Flüssigkeiten geht die anfängliche Abnahme der Neigungstangente vom roten zum blauen Ende des Spektrums durch ein Minimum in eine Zunahme über; liegt jedoch dieses Minimum im Ultrarot, dann nimmt die Neigungstangente vom roten zum blauen Ende kontinuierlich zu.“ Die Neigungstangente der Refraktionskurve $n = f(1/\lambda^2)$ folgt aus

$$\text{tang } \alpha = \frac{n_2 - n_1}{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}} = \frac{\delta n}{\delta \left(\frac{1}{\lambda^2}\right)} . \tag{45}$$

Schon eine graphische Darstellung der Brechungsexponenten als Funktion von $1/\lambda^2$ zeigte, daß für keine der drei untersuchten Substanzen die abgekürzte Formel $n = A + B/\lambda^2$ gilt, da die erhaltenen Kurven konkav nach oben waren, also von der Geraden abwichen. Dies wird bestätigt durch folgende Tabelle, bei der zur Rechnung nach (45) λ in μ gemessen ist.

---

1) Aus der von Pulfrich, l. c p. 625—627 als Beispiel gegebenen Versuchsreihe folgt als größter wahrscheinlicher Fehler der Winkeldifferenz 0,78″; in dieser Zahl sind schon die von der Schraube herrührenden Unsicherheiten enthalten, da Pulfrich verschiedene Teile der Schraube benutzt; bei meinen Messungen beträgt der entsprechende größte wahrscheinliche Fehler $\frac{2}{3}(7{,}1 + 6)'' = 8{,}7''$; doch ist dabei zu berücksichtigen, daß für die von Pulfrich gemessenen Körper die Temperaturvariation von n pro 1° höchstens einige Einheiten der fünften Dezimale beträgt, während dieselbe für Benzol den Wert $-65 . 10^{-5}$, für Bromnaphthalin den Wert $-50 . 10^{-5}$ erreicht.

2) C. Pulfrich, Wied. Ann. **45.** p. 647—651, 665. 1892 nach dem Vorgang von Sellmeyer, Pogg. Ann. **143.** p. 272. 1871.

Tabelle 6.

n für Benzol	λ in μ	$10^4 . \operatorname{tg} \alpha$
1,49260	0,768523	82
1,50238	0,589317	84
1,50418	0,568565	90
1,51286	0,49655	94
1,51909	0,460237	101,5
1,53318	0,404582	

Mitte des Intervalls in μ	$10^4 . \operatorname{tg} \alpha$	
	α-Monobromnaphthalin	Methyljodid
0,630	157	91
0,543	174	97
0,479	193	103
0,437	223	109

Das Minimum der Neigungstangente der Refraktionskurve liegt also für die drei untersuchten Flüssigkeiten im Ultrarot.[1])

§ 5. Konstanten der Kettelerschen Dispersionsformel für Benzol, α-Monobromnaphthalin und Methyljodid; Anwendung der Drudeschen Theorie auf diese drei Substanzen.

Zur Bestimmung der Konstanten in (2) oder (11) habe ich das folgende Verfahren angewandt. Es ist

$$(2) \qquad n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}$$

oder

$$(11) \qquad n^2 = -k\lambda^2 + \mathfrak{m} + \frac{\mathfrak{m}'\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}.$$

Hieraus ergibt sich, daß man vier (oder mehr) Gleichungen mit vier Unbekannten von der Form

$$(46) \qquad w\lambda^2 - wU + \lambda^4 k + V - \lambda^2 S = 0 \; ^2)$$

aufzulösen hat, wobei

$$47) \qquad w = n^2, \; U = \lambda_v^2, \; V = \mathfrak{m}\lambda_v^2, \; S = \mathfrak{m} + \mathfrak{m}' + k\lambda_v^2.$$

1) Ähnlich wie bei den von Pulfrich untersuchten Flintgläsern, l. c. p. 650, 651.

2) Die Gleichung (46) ist ähnlich gebaut wie die von Ketteler in Wied. Ann. 12. p. 367. 1881 abgeleitete Gleichung, der aber eine der älteren Kettelerschen Formeln, nämlich

$$n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 - B} + \frac{C}{\lambda^2 - D}$$

zugrunde lag.

Dabei erweisen sich, zur Vermeidung von zu viel Nullen, folgende Einführungen als zweckmäßig:

$$(47a) \qquad u \,.\, 10^{-14} = U, \quad v \,.\, 10^{-14} = V, \quad k \,.\, 10^{-7} = K.$$

Hat man U, k, V, S berechnet, dann erhält man die anderen Größen aus:

$$(48) \quad \begin{cases} 1 + \mathfrak{R}_0 \vartheta_0 = \mathfrak{m} = \dfrac{V}{U} = \dfrac{v}{u}, \quad \lambda_v = \sqrt{U} = \sqrt{u} \,.\, 10^{-7} \text{ cm}, \\ a^2 = S - k\,U, \quad D = \mathfrak{m}' = a^2 - \mathfrak{m} = a^2 - \dfrac{V}{U}. \end{cases}$$

λ ist in *Zentimeter* gerechnet; $1\ \mu\mu = 10^{-7}$ cm.

Aus vier Beobachtungspaaren (n, λ) erhält man zunächst Näherungswerte für die vier Konstanten[1]), die dann so lange abgeändert wurden, als sich die Gesamtheit der Fehler, d. h. die Summe aller Fehlerquadrate, dadurch zu vermindern schien.[2]) Beispielsweise genügte bei Benzol die Vergrößerung von a^2 um 12 Einheiten der fünften Dezimale und die gleichzeitige Verkleinerung von D um $115 \,.\, 10^{-5}$, um die Summe der Fehlerquadrate von 110 auf 63 zu reduzieren.[3]) Im folgenden sind für jede der drei Substanzen angegeben die Konstanten k, a^2, D, λ_v, $\mathfrak{R}_0 \vartheta_0$ und die hieraus berechneten Brechungsexponenten, die Grenzwerte p aus dem sichtbaren Spektrum berechnet und für $\lambda = \infty$, außerdem p_v nach (17), Berechnungen von k aus (20) und (21), λ_r. Die Wellenlängen der meisten Spektrallinien wurden entnommen aus den Tabellen von Landolt-Börnstein.[4]) Bei Doppellinien wurde der Mittelwert der für die beiden Linien angegebenen Wellenlängen zur Berechnung benutzt, vier Linien aus Quadrupeln des Kaliums wurden nach Kayser und Runge[5]) angegeben.

---

1) Indem man der Reihe nach die vier Unbekannten eliminiert.

2) E. Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 307. 1887 und Pogg. Ann. **140.** p. 28 oben. 1870.

3) $\delta = n_{\text{ber.}} - n_{\text{beob.}}$ in Einheiten 10^{-5}.

4) Landolt-Börnsteins Tabellen, 3. Aufl. p. 617, 618. 1905.

5) H. Kayser u. C. Runge, Physik. Abhandlungen der Berliner Akademie 1890 oder Wied. Ann. **41.** p. 302—320. 1890.

A. Benzol, C_6H_6.

Tabelle 7.

$k = 0{,}5 \cdot 10^5$. $a^2 = 2{,}19028$. $\lambda_v = 178{,}96 \cdot 10^{-7}$ cm.

$\mathfrak{N}_0 \vartheta_0 = \mathfrak{m} - 1 = 0{,}53072$. $D = \mathfrak{m}' = 0{,}65956$.

Bezeichnung der Spektrallinie	Element	Wellenlänge in $\mu\mu$, gemessen in Luft	Beobachteter Brechungsexponent gegen Luft bei 18,5° $n_{beob.}$	Berechneter Brechungsexponent $n_{ber.}$	$\delta = n_{ber.} - n_{beob.}$
16	K	768,523	1,49260	1,49258	− 2
15	K	692,50	1,49570	1,49574	+ 4
14	Li	670,82	1,49686	1,49686	0
13	Na	615,770	1,50029	1,50031	+ 2
12	Li	610,377	1,50072	1,50071	− 1
11	Na	589,317	1,50238	1,50237	− 1
10	K	583,223	1,50288	1,50289	+ 1
9	Na	568,565	1,50418	1,50421	+ 3
8	K	535,988	1,50760	1,50761	+ 1
7	K	511,268	1,51069	1,51071	+ 2
6	Na	498,141	1,51258	1,51258	0
5	Li	497,211	1,51273	1,51272	− 1
4	K	496,55	1,51286	1,51282	− 4
3	Li	460,237	1,51909	1,51910	+ 1
2	Li	413,244	1,53052	1,53050	− 2
1	K	404,582	1,53318	1,53318	0

k nach (21): $k = 0{,}296 \cdot 10^8 \cdot 0{,}881 \cdot \frac{30^2}{(78{,}06)^2} = 38{,}52 \cdot 10^5$.

(21) ergibt also für k einen viel zu großen Wert. Man kann aus (21) einen kleineren Wert erhalten, wenn man v_r nicht gleich $v(= 30)$ wählt, sondern kleiner als die Summe der Valenzen im Molekül.[1]) Am Benzol hat Drude die Formel (21) für k nicht geprüft.[2]) Es ist $0{,}296 \cdot 10^8/\mathsf{M} \cdot d = 3{,}33 \cdot 10^5$.

1) Eine Andeutung für diese Annahme von v_r ohne weitere Angabe von experimentellen Belegen hierfür macht Drude l. c. p. 723 bei Berechnung eines oberen Grenzwertes der ultraroten Eigenwellenlängen, indem er sagt: „Auch bei Doppelbindungen (Benzol) ist vielleicht $v_r < v$ zu wählen“ etc., „weil die Zahl der lose sitzenden Elektronen dann kleiner als v ist.“

2) Vgl. Anm. 2 p. 20, außerdem p. 10 meiner Arbeit.

$M_r = M$, $p_r = 1$, $v_r = 6$ ergibt $k = 1{,}5 \cdot 10^5$,
$M_r = H$, $p_r = 6$, $v_r = 1$ „ $k = 19{,}9 \cdot 10^5$,
$M_r = CH = 13$, $p_r = 5$, $v_r = 1$ „ $k = 1{,}5 \cdot 10^5$.

Aus diesen Zahlen folgt, daß Formel (21) nur dann mit der Beobachtung übereinstimmt, wenn man an Stelle der Valenzsumme v eine kleinere Zahl, etwa 6, einsetzt. Nimmt man einzelne Atomgruppen mit positiver Ladung schwingend an, dann muß in (20) auch für diese Atomgruppen nicht der ihnen zukommende normale Wert v_r eingesetzt werden, welcher der Valenzsumme der Atomgruppe entspricht, sondern ebenfalls ein kleinerer Wert. Es ist weiter

$$\varepsilon - a^2 = \sum \mathfrak{N}_r \vartheta_r \tag{49}$$

gleich Summe der Dielektrizitätskonstanten der Ionen, deren Eigenschwingungen im Ultrarot liegen. Nimmt man nur ein einziges Absorptionsgebiet im Ultrarot an, dann ist

$$\lambda_r^2 = \frac{\varepsilon - a^2}{k}. \tag{50}$$

$\varepsilon = 2{,}288$ bei 18^0;[1]) $\lambda_r^2 = \frac{0{,}098}{0{,}5} \cdot 10^{-5}$ oder $\underline{\lambda_r = 14\ \mu}$

ist ein *oberer* Grenzwert für die ultraroten Eigenwellenlängen. $k = 1 \cdot 10^5$ würde $\lambda_r = 9{,}9\ \mu$, $k = 1{,}5 \cdot 10^5$, $\lambda_r = 8{,}1\ \mu$ ergeben. Diese Rechnungen sind in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Julius[2]), der Absorptionsmaxima im Ultrarot findet bei 2,2 μ; 3.21 μ; 4,30 μ; 6,0; 8.05; 8,98; 9,9; 11,2; 11,9 μ und mit Beobachtungen von Rubens und Aschkinass[3]), nach denen Benzol für Wärmestrahlen von sehr großer Wellenlänge (24; 31,6; 51 und 61 μ) in hohem Grade durchlässig ist. Bezüglich der Größe von λ_r bestätigt sich die Theorie.[4]) Nach

1) B. B. Turner, Zeitschr. f. physik. Chemie **35.** p. 414. 1900.

2) W. H. Julius, Winkelmanns Handb. der Physik II. 2. p. 239. 1896.

3) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **64.** p. 602—605. 1898; **65.** p. 250. 1898; hierzu H. Rubens, Wied. Ann. **69.** p. 576 bis 588. 1899.

4) H. Rubens nahm in Wied. Ann. **45.** p. 238—261. 1892 für Benzol $n = \alpha_1 + \alpha_2/\lambda^2$ an, woraus sich Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung von n von $2 \cdot 10^{-4}$ ergaben, konnte also noch nicht auf die Größe von λ_r schließen; er hat, p. 260, starke Zunahme der Absorption bis 2,5 μ gefunden.

Drude[1]) läßt sich auch auf andere Art ein oberer Grenzwert für die ultraroten Eigenwellenlängen eines Stoffes angeben; es ist

$$\lambda_r \leqq \frac{M}{v_r} \cdot 1{,}84 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\varepsilon - n^2}{d}} \tag{51}$$

oder genauer:

$$\lambda_r \leqq \frac{M}{v_r} \cdot 1{,}84 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\varepsilon - a^2}{d}}, \tag{51a}$$

woraus für $v_r = 6$ folgt: $\lambda_r \leqq 8\ \mu$. Es bestätigt sich also hier die von Drude ausgesprochene Vermutung.[2]) Nach Tabelle 7 ist $\lambda_v = 179\ \mu\mu$. Nach J. Pauer[3]) hat das Absorptionsspektrum des Benzols im Ultraviolett Maxima bei 262; 255; 249; 243,5 und 238,5 $\mu\mu$. Der berechnete Wert von λ_v ist der Theorie[4]) entsprechend nur ein unterer Grenzwert für die größte ultraviolette Eigenwellenlänge; doch ist dazu zu bemerken, daß die Absorptionsbeobachtungen von Pauer sich nicht bis zur Wellenlänge 179 $\mu\mu$ erstreckten, daß also noch nicht beobachtet ist, ob bei 179 $\mu\mu$ starke Absorption vorhanden ist oder nicht.

$$p_v \cdot \frac{e}{m} = 5{,}95 \cdot 10^7 \text{ nach (17).}$$

Tabelle 8.

Veränderung des Grenzwertes p mit λ.

$x_i - x_k$ in cm^{-2}	Mitte des Intervalls in $\mu\mu$	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$		
		$k = 0{,}5 \cdot 10^5$	$k = 38{,}5 \cdot 10^5$	$k = 0$
$x_1 - x_3 = 138{,}821 \cdot 10^6$	423,4	16,48	17,40	16,47
$x_3 - x_4 = 66{,}525 \cdot 10^6$	478,3	17,14	18,69	17,13
$x_4 - x_9 = 96{,}235 \cdot 10^6$	532,5	17,31	19,82	17,28
$x_9 - x_{11} = 21{,}403 \cdot 10^6$	578,9	18,18	22,35	18,14
$x_{11} - x_{16} = 118{,}629 \cdot 10^6$	678,9	18,15	27,33	18,06
	$\lambda = \infty$	19,37		

$p \cdot e/m$ ist nicht konstant für verschiedene λ, infolge der Inkonstanz von $d_{ik}/r_i r_k$, also haben nach (30) die Elektronen verschiedene ultraviolette Eigenwellenlängen. $p \cdot e/m$ wächst,

1) P. Drude, l. c. p. 722. 723.
2) Vgl. Anm. 1 p. 53 meiner Arbeit.
3) J. Pauer, Wied. Ann. **61**. p. 363. 1897.
4) P. Drude, l. c. p. 698 oben.

wie es ja die Theorie verlangt, mit zunehmender Wellenlänge. Die Abnahme von $p.e/m.10^{-7}$ von 18,18 auf 18,15 kann verursacht sein durch Beobachtungsfehler bei n von 1 bis 2.10^{-5}.[1])

Es war von Interesse, zu sehen, welcher Wert k sich aus den Beobachtungen von H. Th. Simon[2]) ergibt, da die Rechnungen von Martens[3]) mit der *drei*konstantigen Formel (11a) die Beobachtungen von Simon sehr schlecht darstellen; es ergaben sich nämlich bei Martens Differenzen $\delta = n_{\text{ber.}} - n_{\text{beob.}}$ zwischen -12.10^{-4} und $+12.10^{-4}$. Ich habe aus den Simonschen Beobachtungen ohne weitere Ausgleichung der Konstanten folgende Werte gefunden:

$$k = 4{,}48.10^5, \qquad a^2 = 2{,}18792, \qquad \lambda_v = 182{,}261\ \mu\mu$$

$$\mathfrak{N}_0\,\vartheta_0 = \mathfrak{m} - 1 = 0{,}57092, \qquad D = \mathfrak{m}' = 0{,}61699$$

und stelle die hiermit berechneten Brechungsexponenten $n_{\text{ber.}}$ in Tabelle 9 zusammen; in dieser beträgt der größte vorkommende Wert von δ $+50.10^{-5}$. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung wird noch besser bei entsprechender Ausgleichung der vier Konstanten.

Tabelle 9.

Element	Wellenlänge in $\mu\mu$, gemessen in Luft[4])	Beobachteter Brechungsexponent gegen Luft bei 20,2° $n_{\text{beob.}}$	Berechneter Brechungsexponent $n_{\text{ber.}}$	$\delta = n_{\text{ber.}} - n_{\text{beob.}}$	$\delta' = n'_{\text{ber.}} - n_{\text{beob.}}$
Cd	283,705	1,61900	1,61900	0	−25
Cd	288,089	1,61201	1,61224	+23	−1
Cd	298,080	1,59829	1,59873	+44	+20
Cd	308,111	1,58683	1,58733	+50	+27
Cd	313,347	1,58161	1,58207	+46	+23
Cd	326,123	1,57054	1,57089	+35	+13

1) Vgl. § 6, p. 78 meiner Arbeit.

2) H. Th. Simon, Wied. Ann. **53.** p. 542—558. 1894.

3) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6.** p. 603—640. 1901.

4) Die mit * bezeichneten Werte der Wellenlängen sind entnommen aus Landolt-Börnsteins Tabellen p. 617, 618. 1905, die anderen aus den Wellenlängentabellen für spektralanal. Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente von Exner und Haschek, I. Teil, p. 25, 44, 45, 49. 1904.

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Element	Wellenlänge in $\mu\mu$, gemessen in Luft	Beobachteter Brechungsexponent gegen Luft bei 20,2° $n_{beob.}$	Berechneter Brechungsexponent $n_{ber.}$	$\delta = n_{ber.} - n_{beob.}$	$\delta' = n'_{ber.} - n_{beob.}$
Cd	340,386	1,56029	1,56058	+29	+8
Cd	346,637	1,55639	1,55664	+25	+5
Cd	361,072	1,54845	1,54864	+19	0
H_γ	434,066*	1,52287	1,52287	0	−12
Cd	467,850	1,51584	1,51569	−15	−24
Cd	479,991*	1,51372	1,51355	−17	−24
H_β=F	486,149*	1,51245	1,51253	+8	+2
Cd	508,582*	1,50941	1,50920	−21	−25
Tl_α	535,065*	1,50596	1,50586	−10	−11
Na=D	589,317*	1,50054	1,50054	0	+6
H_α=C	656,304*	1,49592	1,49584	−8	+8
K_α	768,523*	1,49066	1,49065	−1	+34

In der Originalarbeit von Simon[1]) ist außerdem noch angegeben: $n = 1{,}62503$ für 281,866 $\mu\mu$; aus dieser Wellenlänge berechne ich $n = 1{,}62201$, $\delta = -302 \cdot 10^{-5}$; Martens läßt diese Beobachtung weg. Auch die Angabe in den Tabellen von Landolt-Börnstein p. 673. 1905: $\lambda = 276{,}3\,\mu\mu$ bei $n = 1{,}62503$ scheint nicht richtig zu sein. Aus diesen Rechnungen für die Simonschen Beobachtungen ($\lambda = 283\,\mu\mu$ bis $768\,\mu\mu$) folgt, daß für Benzol zur genauen Darstellung unbedingt die vierkonstantige Formel notwendig ist, daß also k nicht gleich Null gesetzt werden darf. Aus $\varepsilon = 2{,}285$ bei 20° würde folgen

$$\lambda_r^2 = \frac{0{,}097}{4{,}5} \cdot 10^{-5}, \quad \lambda_r = 4{,}7\,\mu.$$

Die weitere Ausgleichung der Konstanten ergab einen kleineren Wert als $k = 4{,}5 \cdot 10^5$, nämlich

$$\underline{k = 1 \cdot 10^5\,\mathrm{cm}^{-2}}, \quad a^2 = 2{,}18690, \quad \mathfrak{N}_0\,\vartheta_0 = 0{,}56990;$$

1) H. Th. Simon, Über Dispersion ultravioletter Strahlen, Inaugural-Diss., Berlin 1894, Buchdruckerei von G. Schade.

die anderen Konstanten wurden ungeändert gelassen; es ergeben sich dann die Differenzen δ', die nunmehr nur noch bis $34 \cdot 10^{-5}$ ansteigen. Man sieht aus diesem Beispiel, welch großer Verschiebungen der Wert k fähig ist, solange noch die Summe der Fehlerquadrate groß ist.

B. α-Monobromnaphthalin, $C_{10}H_7Br$.

Tabelle 10.

$k = 6{,}91 \cdot 10^5$. $a^2 = 2{,}62920$. $\lambda_v = 236{,}367 \cdot 10^{-7}$ cm.
$\mathfrak{N}_0 \vartheta_0 = \mathfrak{m} - 1 = 0{,}96049$. $D = \mathfrak{m}' = 0{,}66871$.

Bezeichnung der Spektrallinie	Element	Wellenlänge in $\mu\mu$, gemessen in Luft	Beobachteter Brechungsexponent gegen Luft bei $14{,}7_5^0$ $n_{beob.}$	Berechneter Brechungsexponent $n_{ber.}$	$\delta = n_{ber.} - n_{beob.}$
7	Li	670,82	1,64951	1,64951	0
6	Li	610,377	1,65667	1,65668	+1
5	Na	589,317	1,65982	1,65982	0
4	Li	497,211	1,68010	1,68010	0
3	Li	460,237	1,69317	1,69331	+14[1])
2	Li	413,244	1,71848	1,71848	0
1	K	404,582	1,72472	1,72470	−2

Die angegebenen Konstanten wurden direkt durch Auflösen von vier Gleichungen (46) gewonnen.

k nach (21): $k = 23{,}66 \cdot 10^5$. Dieser Wert ist, analog wie bei Benzol, viel größer als der aus der Beobachtung erhaltene. Setzt man in (21) anstatt $v = 48$ die Zahl $v_r = 26$ ein, dann wird $k = 6{,}94 \cdot 10^5$, oder etwa:

$$\left.\begin{array}{l} M_r = \quad H = 1, \quad p_r = 3, \; v_r = 1\text{:} \; k = 6{,}4 \cdot 10^5 \\ M_r = CH = 13, \; p_r = 7, \; v_r = 2\text{:} \; k = 4{,}6 \cdot 10^5 \end{array}\right\} \text{ nach (20)}$$

$$p_v \cdot \frac{e}{m} = 5{,}43 \cdot 10^7 \text{ nach (17).}$$

1) F. Exner u. E. Haschek (I. Teil p. 88) geben für λ an: 460,317 und 460,220 $\mu\mu$; aus dem Mittel 460,268 $\mu\mu$ würde $n_{ber.} = 1{,}69330$, also $\delta = +13$ folgen.

Tabelle 11.

Veränderung des Grenzwertes p mit λ.

$x_i - x_k$ in cm^{-2}	Mitte des Intervalls in $\mu\mu$	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$		
		$k = 6{,}91 \cdot 10^5$	$k = 23{,}66 \cdot 10^5$	$k = 0$
$x_2 - x_3 = 113{,}478 \cdot 10^6$	436,7	21,85	22,10	21,75
$x_3 - x_4 = 67{,}603 \cdot 10^6$	478,7	23,85	24,28	23,68
$x_4 - x_5 = 116{,}560 \cdot 10^6$	543,2	25,30	26,09	24,98
$x_5 - x_7 = 65{,}718 \cdot 10^6$	630,0	27,05	28,74	26,40
	$\lambda = \infty$	32,25		

Aus (30) folgt wieder, daß die Elektronen verschiedene ultraviolette Eigenwellenlängen haben. $p \cdot e/m$ wächst, der Theorie entsprechend, mit wachsender Wellenlänge. Es ist $\varepsilon = 5{,}17$.[1]) Aus (50) folgt analog wie bei Benzol:

$$\lambda_r^2 = \frac{5{,}17 - 2{,}63}{6{,}91} \cdot 10^{-5}, \quad \lambda_r = \underline{20\,\mu},$$

aus (51a) mit $v_r = 26$: $\lambda_r \gtrless 19\,\mu$. Im Ultrarot liegen für Bromnaphthalin keine Absorptionsmessungen vor. Der aus meinen Dispersionsmessungen berechnete Wert $\lambda_v = 236{,}4\,\mu\mu$ stimmt mit dem von Martens[2]) bei 228 und 232 $\mu\mu$ beobachteten Reflexionsmaximum gut überein.[3])

C. Methyljodid, CH_3J.

Ich habe hier zunächst $k = 0$ angenommen, d. h. die Formel (11a)

$$n^2 = \mathfrak{m} + \frac{\mathfrak{m}' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} \quad \text{oder} \quad n^2 = a^2 + \frac{D \lambda_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2}$$

benutzt. Es ergab sich dann:

$$a^2 = 2{,}27996. \quad \lambda_v = 174{,}73\,\mu\mu.$$

$$\mathfrak{N}_0 \vartheta_0 = \mathfrak{m} - 1 = 0{,}49935. \quad D = \mathfrak{m}' = 0{,}78061.$$

Die zugehörigen Differenzen $n_{ber.} - n_{beob.}$ sind mit δ' bezeichnet.

1) Bei 19° nach Turner, l. c. p. 428.

2) F. F. Martens, l. c. p. 633; Martens hat außerdem beobachtet, daß eine sehr dünne Schicht von Bromnaphthalin keine kürzeren Wellenlängen als 313 $\mu\mu$ durchläßt.

3) Noch besser als der von F. F. Martens aus (11a) und Beobachtungen von H. Th. Simon berechnete Wert $\lambda_v = 243\,\mu\mu$.

Sodann habe ich versucht, die Konstanten von (11) und (2) zu berechnen durch Annahme von $k = 2 \cdot 10^5$. Dann erhält man folgende Konstanten:

$$k = 2{,}0 \cdot 10^5. \quad a^2 = 2{,}28129. \quad \lambda_v = 174{,}73 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}.$$
$$\mathfrak{N}_0 \vartheta_0 = \mathfrak{m} - 1 = 0{,}50665. \quad D = \mathfrak{m}' = 0{,}77464.$$

Die hierzu gehörigen Differenzen $n_{\text{ber.}} - n_{\text{beob.}}$ sind mit δ bezeichnet.

Tabelle 12.

Bezeichnung der Spektrallinie	Element	Wellenlänge in $\mu\mu$, gemessen in Luft	Beobachteter Brechungsexponent gegen Luft bei 14,7° $n_{\text{beob.}}$	Berechneter Brechungsexponent $n_{\text{ber.}}$	$\delta' = n'_{\text{ber.}} - n_{\text{beob.}}$	$\delta = n_{\text{ber.}} - n_{\text{beob.}}$
7	Li	670,82	1,52868	1,52865	−3	−3
6	Li	610,377	1,53285	1,53287	0	+2
5	Na	589,317	1,53464	1,53469	+3	+5
4	Li	497,211	1,54592	1,54595	+3	+3
3	Li	460,237	1,55290	1,55285	−2	−5
2	Li	413,244	1,56524	1,56512	−2	−12
1	K	404,582	1,56787	1,56799	+23	+12

k nach (21): $k = 2{,}15 \cdot 10^5$.

Formel (21) trifft also bei Methyljodid zu, soweit sich dies aus meinen nur im sichtbaren Spektrum vorgenommenen Dispersionsmessungen entscheiden läßt.[1]) Es ist $\varepsilon = 7{,}1$.[2]) Aus (50) folgt, analog wie bei Benzol:

$$\lambda_r^2 = \frac{7{,}1 - 2{,}28}{2} \cdot 10^{-5}; \quad \underline{\lambda_r \gtrless 49\,\mu}.$$

Aus (51a) folgt für $v_r = 8$: $\lambda_r \gtrless 47\,\mu$.

Ausgedehnte Absorptionsmessungen im Ultrarot liegen vor von M. Iklé[3]), der als stärkstes Absorptionsmaximum 7,47 bis 8,06 μ findet. Für das ultraviolette Spektrum liegen Angaben nicht vor.

$$p_v \cdot \frac{e}{m} = 5{,}15 \cdot 10^7 \text{ nach (17)}.$$

1) Welche Verschiebungen die vier Konstanten von (2) erfahren können, wenn man sich auf kleinere Intervalle beschränkt, zeigt deutlich das von E. Ketteler, Wied. Ann. **30.** p. 316. 1887 gegebene Beispiel.

2) Für 20,4° nach Turner, l. c. p. 428.

3) Kaysers Spektroskopie **3.** p. 533. 1905.

Tabelle 13.

Veränderung des Grenzwertes p mit λ.

$x_i - x_k$ in cm^{-2}	Mitte des Intervalls in $\mu\mu$	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$		
		$k = 2 \cdot 10^5$	$k = 2{,}15 \cdot 10^5$	$k = 0$
$x_2 - x_3 = 113{,}478 \cdot 10^6$	436,7	12,28	12,28	12,24
$x_3 - x_4 = 67{,}603 \cdot 10^6$	478,7	12,49	12,50	12,44
$x_4 - x_5 = 116{,}560 \cdot 10^6$	543,2	12,89	12,90	12,81
$x_5 - x_7 = 65{,}718 \cdot 10^6$	630,0	13,39	13,40	13,22
	$\lambda = \infty$	14,08		

Aus (30) folgt wieder, daß die Elektronen verschiedene ultraviolette Eigenwellenlängen haben. $p \cdot e/m$ wächst, der Theorie entsprechend, mit wachsender Wellenlänge,

Aus meinen Messungen folgen schließlich für die drei untersuchten Flüssigkeiten folgende Grenzwerte für $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ für das Intervall $H_\gamma H_\beta$[1]), wobei $k = 0$ gesetzt wurde[2]):

		berechnet durch Addition[3])
Benzol, C_6H_6	16,87	16,2
α-Monobromnaphthalin, $C_{10}H_7Br$ . . .	22,82	27,0
Methyljodid, CH_3J	12,35	11,9

Für Benzol und Methyljodid stimmt der beobachtete Wert $p \cdot e/m$ mit dem berechneten ebensogut überein, wie in den Drudeschen Tabellen p. 706—709. Benutzt man k nach (21), dann sind die Verhältnisse ähnlich. Für α-Monobromnaphthalin ist keine Übereinstimmung vorhanden.[4]) Die Gründe hierfür sind die folgenden: Infolge der großen ultravioletten Eigenwellenlänge wächst $p \cdot e/m$ rasch mit zunehmender Wellenlänge; dadurch wird eine mangelhafte Übereinstimmung leicht möglich. Außerdem wurde der Wert von $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ für Brom in Benzolderivaten von Drude nur aus einer Substanz abgeleitet (Brombenzol); für Brombenzol muß natürlich dementsprechend in den Drudeschen Tabellen die Beobachtung mit der Rechnung stimmen. Drude hat auch nur wenige

1) Mitte dieses Intervalls ist 460 $\mu\mu$; die Werte sind durch Interpolation erhalten.

2) Vgl. p. 23 meiner Arbeit.

3) Aus der von Drude l. c. p. 717 gegebenen Tabelle.

4) Aus Beobachtungen von B. Walter (Wied. Ann. 42. p. 511, 512. 1891) berechne ich $p \cdot e/m \cdot 10^{-7} = 22{,}6$ (für $k = 0$) in Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen.

Benzolderivate in den Kreis seiner Rechnungen gezogen und hat bei Naphthalin das Intervall D bis H_β zur Berechnung von $p.e/m$ benutzt, wodurch dieser Wert zu groß wird relativ zu den anderen. Daher habe ich in § 6 für eine größere Anzahl von Benzolderivaten die Drudeschen Rechnungen weitergeführt.

Die Werte von p für $\lambda = \infty$ sind: bei Benzol 12,9 [$v = 30$], bei α-Monobromnaphthalin 21,5 [$v = 48$], bei Methyljodid 9,4 [$v = 8$].[1]) Also auch für $\lambda = \infty$ ist bei den Benzolderivaten p immer noch erheblich kleiner als die Valenzsumme, während bei dem ein Atom Jod enthaltenen Methyljodid p größer als die Valenzsumme ist.

Für $p_v.e/m$ wurden die folgenden Werte erhalten: bei Benzol $5{,}95 . 10^7$, bei α-Monobromnaphthalin $5{,}43 . 10^7$, und bei Methyljodid $5{,}15 . 10^7$. Diese drei Werte sind sehr wenig voneinander verschieden und zeigen den Einfluß der chemischen Konstitution fast gar nicht im Gegensatz zu den Werten $p.e/m$. Der Berechnung der Werte p_v liegt eine willkürliche Voraussetzung zugrunde[2]), während die Berechnung der Zahlen p nach (28) von einer solchen Voraussetzung frei ist. Es werden daher beim weiteren Ausbau der Drudeschen Theorie wohl nur die Werte p in Betracht kommen, zu deren Berechnung die Konstanten der Dispersionsformel und die Anzahl der Absorptionsgebiete im Ultraviolett nicht bekannt zu sein brauchen. Der zur Berechnung der Größen r nach (23) nötige Koeffizient k der Dispersionsformel (2) kann zum Zwecke der Berechnung von p im blauen Ende des sichtbaren Spektrums näherungsweise gleich Null gesetzt werden.[3])

§ 6. Neuberechnung von $p.e/m$ nach Beobachtungen von Landolt, Brühl und anderen. Neuberechnung von $p.e/m$ für die einzelnen Atomgruppen. Einfluß einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, Einfluß einer dreifachen Bindung. Abhängigkeit des Grenzwertes p von der Temperatur.

Die folgende Tabelle 14 gibt die Resultate meiner Rechnungen für eine große Anzahl von organischen Verbindungen.

1) $e/m = 1{,}5 . 10^7$ angenommen.
2) Vgl. p. 19 meiner Arbeit, Formel (17), und p. 9, Formel (2).
3) Vgl. p. 23 meiner Arbeit.

Für ca. 120 Substanzen wurden von mir die Rechnungen neu ausgeführt und auch für die Mehrzahl der schon von Drude untersuchten Flüssigkeiten die Berechnung wiederholt.[1]) Bezüglich der Gase verweise ich auf die von Drude gegebene Tabelle.[2]) Die Einrichtung meiner Tabelle ist die folgende: In der ersten Kolumne ist außer dem Namen der Substanz noch die chemische Formel angegeben, in den anderen Kolumnen folgen der Reihe nach Molekulargewicht (O = 16,00), Dichte und Valenzsumme, $p.e/m.10^{-7}$ (für $k = 0$), wie es von Drude berechnet wurde[3]), mit Angabe des zugehörigen Beobachters, dann die von mir aus den Beobachtungen berechneten Werte $p.e/m.10^{-7}$ (für $k = 0$), dann die aus meinen neuen Zahlen für die Atomgruppen (Tab. 15) durch Addition erhaltenen $p.e/m.10^{-7}$, dann p, hierauf der Name des Beobachters. In der letzten Kolumne habe ich mitunter Werte $p.e/m.10^{-7}$ angegeben, wie ich sie aus anderen Beobachtungen berechnete. Die Zahlen sind fast ausnahmslos aus den Brechungsexponenten für H_β und H_γ berechnet; die mit * bezeichneten Werte wurden erhalten aus den Brechungsexponenten für D und $F = H_\beta$. Die Zahlen für die Wellenlängen λ[4]) sind angegeben nach Landolt-Börnsteins Tabellen; die Werte für λ und $1/\lambda^2$ sind:

	H_γ	$H_\beta = F$	Na = D (Mittel aus D_1 u. D_2)
λ in cm	$434{,}066 . 10^{-7}$	$486{,}149 . 10^{-7}$	$589{,}317 . 10^{-7}$
$\frac{1}{\lambda^2}$ in cm^{-2}	$530{,}748 . 10^6$	$423{,}118 . 10^6$	$287{,}940 . 10^6$

Differenz der $\frac{1}{\lambda^2}$: $107{,}630 . 10^6$ bez. $135{,}178 . 10^6\ cm^{-2}$.

1) Hierbei ergaben sich bei einigen Substanzen Druckfehler (oder Rechenfehler) in den Drudeschen Tabellen p. 706—709.

2) P. Drude, l. c. p. 714. *Anmerkung während des Druckes:* L. Natanson hat die Lorentzsche Dispersionstheorie auf eine Anzahl gasförmiger Körper angewandt [Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie p. 316—354 1907].

3) P. Drude, l. c. p. 706—709: „$p.e/m$ beobachtet ohne k".

4) Landolt-Börnsteins Tabellen p. 617, 618. 1905.

Tabelle 14.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Substanz	M	d	v	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ aus d. Tabelle von Drude („ohne k“)	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ beobachtet, $k=0$ gesetzt	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ berechnet aus Tab. 15	p für $e/m = 1{,}5 \cdot 10^{7}$	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ nach anderen Beobachtern ($k=0$)
Methylalkohol, CH_3OH	32,0	0,7953	10	10,8	Ld.	10,22	11,36	6,8	Ld.	—
Äthylalkohol, C_2H_5OH	46,1	0,8000	16	16,2	Me.	16,91	17,01	11,3	Ld.	—
Propylalkohol, norm., C_3H_7OH . . .	60,1	0,8044	22	22,7	Br.	22,36	22,66	14,9	Br.	—
Isopropylalkohol, C_3H_7OH	60,1	0,7887	22	22,7	Br.	22,34	22,66	14,9	Br.	23,08 Ld.
Butylalkohol, norm., C_4H_9OH . . .	74,1	0,8099	28	29,2	Br.	28,82	28,31	19,2	Br.	—
Isobutylalkohol, C_4H_9OH	74,1	0,8062	28	29,2	Br.	27,9	28,31	18,6	Ld.	—
Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$	88,1	0,8123	34	32,6	Ld.	32,84	33,96	21,9	Ld.	34,15 Br.
Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3C.OH$ . . .	74,1	0,7864	28	—	—	28,17	28,31	18,8	Br.	—
Methylhexylcarbinol, $CH_3CHOHC_6H_{13}$.	130,2	0,8193	52	—	—	50,6	50,91	33,7	Br.	—
Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$	92,1	1,2590	26	28,4	Ld.	28,23	27,68	18,8	Ld.	—
Äthylenalkohol $CH_2OH.CH_2OH$ . . .	62,1	1,1072	18	—	—	18,67	19,52	12,4	Ld.	—
Ameisensäure, $H.COOH$	46,0	1,2188	10	9,8	Ld.	9,78	10,17	6,5	Ld.	—
Essigsäure, $CH_3.COOH$	60,0	1,0495	16	15,9	Ld.	15,98	15,82	10,6	Ld.	—
Propionsäure, $C_2H_5.COOH$	74,1	0,9946	22	21,9	Ld.	21,62	21,47	14,4	Ld.	—
Buttersäure, norm., $C_3H_7.COOH$ . . .	88,1	0,9594	28	27,0	Ld.	26,91	27,12	17,9	Ld.	26,46 Br.
Isobuttersäure, $C_3H_7.COOH$	88,1	0,9490	28	—	—	28,63	27,12	19,1	Br.	—
Isovaleriansäure, $C_4H_9.COOH$	102,1	0,9298	34	31,2	Ld.	32,13	32,77	21,4	Ld.	—
Isocapronsäure, $C_5H_{11}.COOH$	116,1	0,9237	40	—	—	38,1	38,42	25,4	Ld.	—
Önanthsäure, $C_6H_{13}.COOH$	130,1	0,9160	46	—	—	42,72	44,07	28,5	Ld.	—
Milchsäure, $CH_3.CHOHCOOH$	90,1	1,2403	24	—	—	23,67	23,98	15,8	Ld.	—

Essigsäureanhydrid, $O(CO.CH_3)_2$	102,1	1,0816	28	—	—	26,71	26,95	17,8	Ld.	—	
Äthylformiat, $HCOOC_2H_5$	74,1	0,9064	22	22,0	Ld.	21,74	22,49	14,5	Ld.	—	
Methylacetat, CH_3COOCH_3	74,1	0,9039	22	22,7	Ld.	22,43	22,49	14,9	Ld.	—	
Äthylacetat, $CH_3COOC_2H_5$	88,1	0,9007	28	28,2	Ld.	28,24	28,14	18,8	Ld.	—	
Methylbutyrat, $C_3H_7COOCH_3$	102,1	0,8962	34	33,6	Ld.	33,56	33,79	22,4	Ld.	—	
Propylacetat, $CH_3COOC_3H_7$	102,1	0,8856	34	—	—	34,23	33,79	22,8	Br.	—	
Isoamylformiat, $HCOOC_5H_{11}$	116,1	0,875	40	—	—	39,56	39,44	26,4	Ld.	37,17	Ld.
Äthylbutyrat, $C_3H_7COOC_2H_5$	116,1	0,8892	40	39,7	Ld.	39,49	39,44	26,3	Ld.	—	
Methylvalerat, $C_4H_9COOCH_3$	116,1	0,8795	40	38,8	Ld.	38,36	39,44	25,6	Ld.	—	
Äthylvalerat, $C_4H_9COOC_2H_5$	130,1	0,8661	46	44,6	Ld.	44,68	45,09	29,8	Ld.	—	
Amylvalerat, $C_4H_9COOC_5H_{11}$	172,2	0,8568	64	—	—	62,03	62,04	41,3	Ld.	—	
Äthylcarbonat, $CO(OC_2H_5)_2$	118,1	0,9762	36	—	—	38,00	37,32	25,3	Br.	—	
Äthyloxalat, $COOC_2H_5.COOC_2H_5$	146,1	1,0793	42	—	—	40,41	41,78	26,9	Br.	—	
Acetessigester, $CH_3.COCH_2.COOC_2H_5$	130,1	1,0256	40	—	—	35,91	38,25	23,9	Br.	—	
Essigsaures Äthylen, $(CH_2OCOCH_3)_2$	146,1	1,1561	42	—	—	38,40	41,78	25,6	Ld.	—	
Triäthylcitrat, $C_{12}H_{20}O_7$	276,2	1,1369	82	—	—	76,33	80,53	50,9	Br.	—	
Chloressigester, $ClH_2C.COOC_2H_5$	122,5	1,1585	28	—	—	34,05	32,79	22,7	Br.	—	
Dichloressigester, $Cl_2HC.COOC_2H_5$	157,0	1,2821	28	—	—	38,63	37,44	25,7	Br.	—	
Trichloressigester, $Cl_3C.COOC_2H_5$	191,4	1,3826	28	—	—	42,20	42,09	28,1	Br.	—	
Äthyl-α-Chlorpropionat, $C_2H_4Cl.CO_2C_2H_5$	136,5	1,0869	34	—	—	37,91	38,44	25,3	Br.	—	
Äthyldichlorpropionat, $C_2H_3Cl_2.CO_2C_2H_5$	171,0	1,2461	34	—	—	43,70	43,09	29,1	Br.	—	
Äthylchlorbutyrat, $C_3H_6Cl.CO_2C_2H_5$	150,6	1,0517	40	—	—	43,62	44,09	29,1	Br.	—	
Aceton, CH_3COCH_3	58,1	0,792	20	18,3	Kt.	18,18	18,96	12,1	Ld.	—	
Methylhexylketon, $CH_3.CO.C_6H_{13}$	128,2	0,8185	50	—	—	46,64	47,21	31,1	Br.	—	
Methyläthylketon, $CH_3COC_2H_5$	72	0,827	26	24,6	Kt.	—	24,61	16,4	—	—	
Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$	74,1	0,7157	28	27,3	Ld.	27,30	27,91	18,2	Ld.	—	
Propyläthyläther, $C_3H_7.O.C_2H_5$	88,1	0,7386	34	—	—	32,94	33,56	21,9	Br.	—	
Methylal, $H_2C(OCH_3)_2$	76,1	0,8604	24	—	—	25,47	24,37	17,0	Br.	—	
Acetal, $CH_3.H.C(OC_2H_5)_2$	118,1	0,8314	42	41,4	Br.	41,61	41,32	27,7	Br.	—	

Tabelle 14 (Fortsetzung).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	
Substanz	M	d	v	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ aus d. Tabelle von Drude („ohne k“)	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ beobachtet, $k = 0$ gesetzt	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ berechnet aus Tab. 15	p für $e/m = 1{,}5 \cdot 10^{7}$	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ nach anderen Beobachtern ($k = 0$)	
Acetaldehyd, $CH_3.COH$	44,0	0,7799	14	13,1	Ld.	13,21	13,31	8,8	Ld.	—	
Propylaldehyd, $C_2H_5.COH$	58,1	0,8066	20	—	—	18,76	18,96	12,5	Br.	—	
Butylaldehyd, norm., $C_3H_7.COH$ . . .	72,1	0,817	26	—	—	25,04	24,61	16,7	Br.	—	
Isobutylaldehyd, $C_3H_7.COH$	72,1	0,7938	26	—	—	23,50	24,61	15,7	Br.	—	
Isoamylaldehyd (Valeral) $C_4H_9.COH$ . .	86,1	0,799	32	—	—	30,63	30,26	20,4	Ld.	30,93	Ld.
Önanthaldehyd (Önanthol), $C_7H_{14}O$ . .	114,1	0,8495	44	—	—	43,5	41,56	29,0	Br.	—	
Paraldehyd, $(O.CH.CH_3)_3$	132,1	0,9943	42	—	—	45,8	40,23	30,5	Br.	—	
Chloral, $CCl_3.COH$	147,4	1,5121	14	27,9	Br.	27,85	27,26	18,6	Br.	—	
Butylchloral, $C_3H_4Cl_3.COH$	175,4	1,3956	26	—	—	40,02	38,56	26,7	Br.	—	
Acetyl-Chlorid, $CH_3.COCl$	78,5	1,1051	14	—	—	17,64	17,96	11,8	Br.	—	
Propionyl-Chlorid, $C_2H_5.COCl$	92,5	1,0646	20	—	—	22,55	23,61	15,0	Br.	—	
Butyryl-Chlorid, norm., $C_3H_7.COCl$ . .	106,5	1,0277	26	—	—	28,27	29,26	18,8	Br.	—	
Isobutyryl-Chlorid, $C_3H_7.COCl$	106,5	1,0174	26	—	—	27.27	29,26	18,2	Br.	—	
Isovaleryl-Chlorid, $C_4H_9.COCl$	120,5	0,9887	32	—	—	33,83	34,91	22,5	Br.	—	
Chloroform, $CHCl_3$	119,4	1,493	8	23,6	Gl.	22,87	22,80	15,2	Hg.	—	
Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4	154	1,591	8	29,1	Hg.	—	27,45	19,4	—	—	
Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	98,9	1,2521	14	21,9	Br.	23,36	23,80	15,6	Br.	24,11	Wg.
Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	98,9	1,1743	14	23,4	Br.	24,69	23,80	16,5	Br.	23,85	Wg.
Propylchlorid, norm., C_3H_7Cl	78,5	0,8898	20	24,7	Br.	24,72	24,80	16,5	Br.	—	
Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$	106,6	0,872	32	—	—	36,6	36,10	24,4	J. M.	—	
Amylchlorid, tertiär, $C_5H_{11}Cl$	106,6	0,870	32	—	—	35,58	36,10	23,7	J. M.	—	

Bromoform, $CHBr_3$	252,9	2,891	8	21,8	Gl.	21,83	21,81	14,5	Gl.	—
Äthylbromid, C_2H_5Br	109,0	1,460	14	—	—	18,33	18,82	12,2	Hg.	18,56 Wg.
Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$	188,0	2,1768	14	—	—	23,32	23,14	15,5	Wg.	—
Äthylidenbromid, $C_2H_4Br_2$	188,0	2,0554	14	—	—	23,53	23,14	15,7	Wg.	—
Propylbromid, C_3H_7Br	123,0	1,3529	20	23,9	Br.	23,12	24,47	15,4	Br.	—
Isopropylbromid, C_3H_7Br	123,0	1,3097	20	—	—	23,61	24,47	15,7	Br.	—
Amylbromid, $C_5H_{11}Br$	151,1	1,2214	32	—	—	35,04	35,77	23,4	J. M.	30,2 Hg.
Acetylentetrabromid, $C_2H_2Br_4$	345,9	2,9672	14	—	—	33,11	31,78	22,1	Wg.	—
Acetylidentetrabromid, $C_2H_2Br_4$	345,9	2,8748	14	—	—	32,44	31,78	21,6	Wg.	—
Vinyltribromid, $C_2H_3Br_3$	266,9	2,5790	14	—	—	28,55	27,46	19,0	Wg.	—
Amylenbromid, $C_5H_{10}Br_2$	230,0	1,6700	32	—	—	44,09	40,09	29,4	J. M.	—
Methyljodid, CH_3J	141,9	2,280	8	12,3	Hg.	12,35	10,98	8,2	E.	—
Äthyljodid, C_2H_5J	155,9	1,935	14	—	—	16,62	16,63	11,1	Hg.	16,52 Hg.
Propyljodid, norm., C_3H_7J	169,9	1,7427	20	21,5	Br.	21,46	22,28	14,3	Br.	—
Isopropyljodid, C_3H_7J	169,9	1,7033	20	—	—	20,53	22,28	13,7	Br.	—
Butyljodid, norm., C_4H_9J	183,9	1,6166	26	—	—	26,26	27,93	17,5	Br.	—
Isobutyljodid, C_4H_9J	183,9	1,6056	26	—	—	26,19	27,93	17,5	Br.	—
Methylenjodid, CH_2J_2	268	3,344	8	16,1	Gl.	—	13,11	10,7	—	—
Trimethylenjodid, $C_3H_6J_2$	296	2,589	20	26,3	Gl.	—	24,41	17,5	—	—
Pentan, C_5H_{12}	72,1	0,625	32	—	—	30,98	31,45	20,7	Ld. J.	—
Hexan, C_6H_{14}	86,1	0,664	38	—	—	37,29	37,10	24,9	Ld. J.	36,32 Br.
Oktan, C_8H_{18}	114,2	0,707	50	—	—	37,8	48,4	25,2	Ld. J.	48,2 (H_α D.)
Dekan, $C_{10}H_{22}$	142,2	0,728	62	—	—	62,0	59,7	41,3	Ld. J.	—
Amylen, C_5H_{10} =	70,1	0,666	30	—	—	22,92	23,22	15,3	Ld. J.	24,9 Br.
Hexylen, C_6H_{12} =	84,1	0,679	36	—	—	28,04	28,87	18,7	Br.	35,8 Ld. J.
Oktylen, C_8H_{16} =	112,2	0,726	48	—	—	38,9	40,17	25,9	Ld. J.	40,4 Br.
Dekylen, $C_{10}H_{20}$ =	140,2	0,772	60	—	—	49,9	51,47	33,3	Ld. J.	—
Acrolëin, $H_2C=CH.COH$ =	56,0	0,8410	18	—	—	10,25	10,73	6,8	Br.	—
Allylalkohol, $H_2C=CH.CH_2OH$ =	58,1	0,854	20	—	—	15,93	14,43	10,6	Br.	—
Allylchlorid, C_3H_5Cl =	76,5	0,9379	18	—	—	18,15	16,57	12,1	Br.	—

Tabelle 14 (Fortsetzung).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Substanz	M	d	v	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ aus d. Tabelle von Drude (,,ohne k'')	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ beobachtet $k = 0$ gesetzt	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ berechnet aus Tab. 15	p für $e/m = 1{,}5 \cdot 10^7$	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ nach anderen Beobachtern ($k = 0$)
Allylbromid, C_3H_5Br	121,0	1,398	18	—	—	17,84	16,24	11,9	Br.	—
Allyläthyläther, $C_3H_5.O.C_2H_5$	86,1	0,7651	32	—	—	26,18	25,33	17,4	Br.	—
Allylacetat, $CH_3.COOC_3H_5$	100,1	0,9276	32	—	—	26,51	25,56	17,7	Br.	—
Methacrylsäure, $C_3H_5.COOH$	86,1	1,0153	26	—	—	17,85	18,89	11,9	Br.	—
Perchloräthylen, $Cl_2C=CCl_2$	165,8	1,6226	12	—	—	23,88	24,87	15,9	Br.	—
Crotonsaures Äthyl, $C_3H_5.COOC_2H_5$	114,1	0,9188	38	—	—	26,98	31,21	18,0	Br.	—
Aconitsaures Äthyl, $C_{12}H_{18}O_6$	258,2	1,1064	78	—	—	56,3	69,79	37,5	Br.	—
Tribromäthylen, $HBrC=CBr_2$	264,9	2,6876	12	23,7	Wg.	23,63	19,23	15,7	Wg.	—
Acetylendibromid, $HBrC=CHBr$	185,9	2,2289	12	—	—	19,18	14,91	12,8	Wg.	—
Valerylen, C_5H_8	68,1	0,6786	28	—	—	21,10	18,95	14,1	Br.	—
Diallyl, $(C_3H_5)_2$	82,1	0,6880	34	—	—	24,60	24,60	16,4	Br.	—
Heptiden, C_7H_{12}	96,1	0,7458	40	—	—	32,98	34,53	22,0	Br.	—
Propargylalkohol, $HC\equiv C.CH_2OH$	56,0	0,9715	18	—	—	14,92	14,44	9,9	Br.	—
Propargylacetat, $CH_3COOC_3H_3$	98,1	1,0052	30	—	—	25,83	25,57	17,2	Br.	—
Propargyläthyläther, $C_3H_3OC_2H_5$	84,1	0,8326	30	—	—	26,07	25,34	17,4	Br.	—
Dipropargyl, $(HC\equiv C.CH_2)_2$	78,1	0,8008	30	—	—	19,20	—	12,8	Br.	—
Benzol, C_6H_6	78,1	0,8834	30	16,4	Kn.	16,7	16,69	11,1	Ld. J.	16,84 Br.
Toluol, $C_6H_5.CH_3$	92,1	0,8707	36	20,6	Br.	20,78	20,60	13,9	Ld. J.	20,47 Br.
Äthylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$	106,1	0,8746	42	25,1	Br.	25,04	24,94	16,7	Ld. J.	24,84 Br.
o-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	106,1	0,8852	42	24,5	Br.	24,23	24,51	16,2	Ld. J.	—
m-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	106,1	0,8687	42	24,5	Br.	24,09	24,51	16,1	Ld. J.	24,70 Br.

p-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	106,1	0,8659	42	24,5	Br.	23,10	24,51	15,4	Ld. J.	—	
Propylbenzol, $C_6H_5.CH_2CH_2CH_3$	120,1	0,8658	48	—	—	29,5	29,28	19,7	Ld. J.	—	
Isopropylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3)_2$	120,1	0,8663	48	—	—	29,2	29,28	19,5	Ld. J.	—	
Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$	120,1	0,8649	48	29,3	Br.	28,98	28,42	19,3	Ld. J.	29,62 Br.	
Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$	120,1	0,8829	48	—	—	27,84	28,42	18,6	Ld. J.	—	
Isobutylbenzol, $C_6H_5.C_4H_9$	134,1	0,8716	54	—	—	34,40	33,62	22,9	Ld. J.	—	
Cymol, $C_6H_4.CH_3.C_3H_7$	134,1	0,8619	54	—	—	34,43	33,19	22,9	Ld. J.	36,14 Br.	
Phenol, $C_5H_5.OH$	94,1	1,0702	32	17,5	Ld.	17,56	18,62	11,7	Ld.	—	
Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2OH$	108,1	1,0429	38	—	—	22,48	21,42	15,0	Br.	—	
Phenylpropylalkohol, $C_6H_5C_3H_6OH$	136,1	1,0079	50	—	—	29,05	30,10	19,4	Br.	—	
Thymol, $C_6H_3.CH_3.OH.CH(CH_3)_2$	150,1	0,9690	56	—	—	33,04	35,12	22,0	Nsn.	—	
Benzoesaures Methyl, $C_6H_5CO_2CH_3$	136,1	1,0862	44	—	—	23,91	25,26	15,9	Ld.	—	
Benzoesaures Äthyl, $C_6H_5CO_2C_2H_5$	150,1	1,0473	50	—	—	27,72	29,60	18,5	Ld.	—	
Hydrozimtsaures Äthyl, $C_{11}H_{14}O_2$	178,1	1,0147	62	—	—	41,52	38,28	27,7	Br.	—	
Methylsalicylsäure, $COOH.C_6H_4.OCH_3$	152,1	1,1801	46	—	—	19,8	25,25 + 0″	13,2	Ld.	—	
Salicylaldehyd, $C_6H_4.OH.COH$	122,1	1,1671	38	—	—	11,91	20,49 + 0″	7,9	Ld.	—	
Benzaldehyd, $C_6H_5.COH$	106,1	1,0455	36	—	—	16,06	18,56 + 0″	10,7	Ld.	—	
Anilin, $C_6H_5.NH_2$	93,1	1,0216	34	15,5	Wg.	15,48	—	10,3	Br.	15,60 Wg.	
Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$	121,1	0,9575	46	—	—	19,12	—	12,7	Br.	—	
Ortho-Toluidin, $C_6H_4.NH_2.CH_3$	107,1	0,9986	40	—	—	19,13	—	12,7	Br.	—	
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	112,5	1,1019	30	20,7	Br.	20,59	21,34	13,7	J. M.	20,78 Br.	
Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$	126,5	1,1138	36	—	—	23,78	23,21	15,5	J. M.	—	
Chlortoluol, $C_6H_4.Cl.CH_3$	126,5	1,0841	36	—	—	24,13	25,25	16,1	J. M.	—	
Benzoylchlorid, C_6H_5COCl	140,5	1,2122	36	—	—	19,69	21,17 + 0″	19,7	Br.	—	
Phtalylchlorid, $C_6H_4.COOCCl_2$	202,9	1,4089	42	—	—	26,87	28,01	17,9	Br.	—	
Brombenzol, C_6H_5Br	157,0	1,5084	30	22,0	Br.	21,3	21,01	14,2	J. M.	21,87 Br.	
Jodbenzol, C_6H_5J	204	1,830	30	21,7	Gl.	—	18,82	14,5	—	—	
Fluorbenzol, C_6H_5F	96	1,021	30	17,3	Gl.	—	17,30	11,5	—	—	
Naphthalin, $C_{10}H_8$	128,1	0,9621	48	21,0*	Nsn.	20,92*	17,01	13,9	Nsn.	—	
Dimethylnaphthalin, $C_{10}H_6(CH_3)_2$	156,1	1,0106	60	—	—	24,73	24,83	16,5	Nsn.	—	

Tabelle 14 (Fortsetzung).

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Substanz	M	d	v	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ aus d. Tabelle von Drude („ohne k")	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ beobachtet $k=0$ gesetzt	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ berechnet aus Tab. 15	p für $e/m = 1{,}5 \cdot 10^7$	Beobachter	$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ nach anderen Beobachtern ($k=0$)
Methyl-α-Naphthol, $C_{10}H_6.CH_3.OH$	158,1	1,0964	56	—	—	21,46	22,85	14,3	Nsn.	—
Naphthalinbromid, $C_{10}H_7Br$	207,0	1,4888	48	—	—	24,92*	21,33	16,6	Nsn.	22,82 E.
Anethol, $C_{10}H_{12}O$	148,1	0,9913	54	—	—	22,5	28,08	15,0	Nsn.	—
Styrol, $C_6H_5.HC=CH_2$	104,1	0,9074	40	—	—	17,51	17,87	11,7	Br.	—
Zimtalkohol (Styron), $C_6H_5.HC{-}CHCH_2OH$	134,1	1,0440	48	—	—	21,52	23,03	14,3	Br.	—
Zimtaldehyd, $C_6H_5.HC=CH.COH$	132,1	1,0497	46	—	—	13,06	20,17 + 0″	8,7	Br.	—
Zimtsaures Äthyl, $C_{11}H_{12}O_2$	176,1	1,0490	60	—	—	21,55	31,21	14,4	Br.	—
Acetenylbenzol, $C_6H_5.C{=}CH$	102,1	0,9295	38	—	—	18,36	19,04	12,2	Br.	—
Tetrahydrobenzol, C_6H_{10}	82,1	0,8081	34	—	—	27,3	25,67	18,2	Br.	—
Dihydrobenzol, C_6H_8	80,1	0,8466	32	—	—	19,60	21,40	13,1	Br.	—
Hexahydronaphtalin, $C_{10}H_{14}$	134,1	0,9581	54	—	—	32,89	40,8	22,0	Nsn.	—
Siliciumbromid, $SiBr_4$	348,2	2,7722	8	—	—	32,39	Si: 8,71	21,6	A.	—
Siliciumtetraäthyl, $Si(C_2H_5)_4$	144,6	0,7682	56	—	—	51,74	Si: 0,14	34,5	A.	51,54 A.
Siliciumchlorid, $SiCl_4$	170,2	1,4756	8	—	—	30,97	Si: 5,97	20,6	A.	—
Tetramethylsilicat, $Si(OCH_3)_4$	152,5	1,0280	40	—	—	44,83	Si: 7,39	29,9	A.	—
Tetrapropylsilicat, $Si(OC_3H_7)_4$	264,7	0,9158	88	—	—	91,23	Si: 8,59	60,8	A.	—
Hexapropyldisilicat, $Si_2O(OC_3H_7)_6$	427,2	0,9769	136	—	—	135,8	Si: 4,86	90,5	A.	—
Wasser, H_2O	18,0	0,998	4	4,6	Mü.	4,55	5,71	3,0	Ld.	—
Diamant, C	12,0	3,52	4	4,7	Schr.	4,09	—	2,7	W.	—
Diamant, C	12,0	3,52	4	—	—	3,94	—	2,6	Mr.	4,11 für $\lambda = \infty$
Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$	101,2	0,7277	42	—	—	35,00	N: −3,7	23,3	Br.	—

Diäthylamin, $H(C_2H_5)_2N$	73,1	0,7108	30	—	—	26,38	N:	−1,02	17,6	Br.	—
Propylamin, $C_3H_7.NH_2$	59,1	0,7209	24	—	—	22,05	N:	0,30	14,7	Br.	—
Hydroxylamin, $NH_2.OH$	33,1	1,2044	8	—	—	8,29	N:	0,98	5,5	Br.	—
Formamid, $NH_2.COH$	45,1	1,1313	12	—	—	9,20	N:	−0,06	6,1	Br.	—
β-Methylhydroxylamin, $NCH_3.H.OH$	47,1	1,0003	14	—	—	13,84	N:	0,88	9,2	Br.	—
Schwefelkohlenstoff, CS_2	76,1	1,2635	8	8,5	Mü.	8,84		—	5,9	Wü.	—
Schwefel, S, fest, aus n_α	32	2,07	4?	5,3	Schr.	—		—	3,5	—	—
„ künstlich, aus n_β	32	2,07	4?	5,4	Schr.	—		—	—	—	—
„ rhombisch, aus n_γ	32	2,07	4?	7,2	Schr.	—		—	—	—	—
Phosphor, P, fest	31	1,83	3?	4,7	D.	—		—	3,1	—	—
„ flüssig, 30°	31	1,77	3?	4,6	D.	—		—	—	—	—
Kaliumchlorid, KCl	74,6	1,98	2	10,5*	St.	—		—	7,0	—	—
Kaliumbromid, KBr	119	2,69	2	10,8*	T.	—		—	7,2	—	—
Kaliumjodid, KJ	166	3,07	2	11,4*	T.	—		—	7,6	—	—
Natriumchlorid, NaCl	58,5	2,15	2	8,3	St.	—		—	5,5	—	—
Flußspat, CaF_2, λ: E und F	78	3,18	4	13,6	Mü.	—		—	9,1	—	—
Kalkspat, $CaCO_3$, ordin. Strahl	100	2,72	12	16,1	Ma.	—		—	10,7	—	—
„ extraordin. Strahl	100	2,72	12	18,7	Ma.	—		—	12,5	—	—
Quarz, SiO_2, ordin. Strahl	60,4	2,65	8	11,9	Ma.	—		—	7,9	—	—
„ extraordin. Strahl	60,4	2,65	8	12,1	Ma.	—		—	8,1	—	—
Eis, H_2O	18	0,917	4	4,0*	P.	—		—	2,7	—	—
Kupferoxydul, Cu_2O	143	5,97	4	3,55*	Wer.	—		—	2,4	—	—
Silberchlorid, AgCl	143	5,55	2	8,6*	Wer.	—		—	5,7	—	—
Silberbromid, AgBr	188	6,33	2	8,3*	Wer.	—		—	5,5	—	—
Silberjodid, AgJ	235	5,62	2	4,9*	Wer.	—		—	3,3	—	—
Rohrzucker, Mittel aus $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	1,59	92	144	C.	—		—	96	—	—
Wasserstoff (Gas), H_2, 436 u. 668 $\mu\mu$	2,02	0,0000 8985	2	2,98	Ke.	2,83		—	1,9	Sch.	$2{,}13\left(\frac{-188^\circ \text{ u.}}{759 \text{ mm}}\right)$
Stickstoff (Gas), N_2, 436 u. 668 $\mu\mu$	28,08	0,00 12505	6	7,13	L.	6,70		—	4,5	Sch.	$7{,}62\left(\frac{-192^\circ \text{ u.}}{771 \text{ mm}}\right)$

Die Abkürzungen für die Namen der Beobachter bedeuten: Ld. Landolt, Ld. J. Landolt u. Jahn, Br. Brühl, Kt. Korten, Kn. Knops, Gl. Gladstone, Wg. Weegmann, Hg. Haagen, Nsn. Nasini u. Bernheimer, Schr. Schrauf, C. Calderon, D. Damien, St. Stefan, T. Topsoë u. Christiansen, P. Pulfrich, Wer. Wernicke, Mü. Mühlheims, Ma. Maseart, Mc. mehrere Beobachter, J. M. Jahn u. Möller, Wü. Wüllner, A. Abati, W. Walter, Mr. Martens, E. Erfle, Sch. Scheel, Ke. Ketteler, L. Lorenz.

Die hierbei in Betracht kommenden Abhandlungen sind:

H. Landolt, Pogg. Ann. **117.** p. 353—385. 1862; **122.** p. 545—563. 1864; **123.** p. 595—628. 1864.

A. Haagen, Pogg. Ann. **131.** p. 117—128. 1867.

J. W. Brühl, Lieb. Ann. **200.** p. 139—231. 1880; **203.** p. 1—63. 1880 (Tabellen); **235.** p. 1—106. 1886 (Tabellen); Journ. f. prakt. Chem. **49.** p. 240. 1894; Ber. d. chem. Gesellsch. **25.** p. 2643. 1892.

Hans Jahn u. G. Möller, Zeitschr. f. physik. Chem. **13.** p. 385 bis 397. 1894.

H. Landolt u. Hans Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. **10.** p. 289 bis 320. 1892.

Gino Abati, Zeitschr. f. physik. Chem. **25.** p. 353—364. 1898.

B. Walter, Wied. Ann. **42.** p. 505—512. 1891.

R. Weegmann, Zeitschr. f. physikal. Chem. **2.** p. 218—240. 1888.

F. F. Martens, Ann. d. Phys. **8.** p. 459—465. 1902.

Tabellen von Landolt-Börnstein, 1894 bez. 1905.

Karl Scheel, Bestimmung der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft; Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch., Januar 1907.

J. W. Brühl hat für zahlreiche Stickstoffverbindungen die Dispersion gemessen (über 200 Stickstoffverbindungen; vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. **16.** p. 214—219. 1895 und **22.** p. 381 bis 391. 1897), doch habe ich vorläufig nur für sechs stickstoffhaltige Methanderivate und drei stickstoffhaltige Benzolderivate die Grenzwerte p berechnet. Schon diese ergaben ein bemerkenswertes Resultat.

Aus den in Kolumne VII, Tab. 14 unter „$p.e/m.10^{-7}$ beob.“ angegebenen Zahlen habe ich, ähnlich wie es Brühl[1]) für die Atomrefraktion und Atomdispersion getan hat, die den einzelnen Atomen zukommenden Werte für p abgeleitet, zunächst mit Ausschluß von Benzolderivaten und Substanzen mit einer sogenannten „Doppelbindung“, mit zwei Doppelbindungen, mit einer „Acetylenbindung“.

= soll Doppelbindung bedeuten, ≡ Acetylenbindung.

1) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. **7.** p. 140—193. 1891.

Substanzen mit Doppelbindungen oder mit Acetylenbindungen ergaben kleinere Werte $p.e/m.10^{-7}$ beob. als die Summe der $p.e/m.10^{-7}$ für die einzelnen Atome. Der Einfluß einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen läßt sich durch eine negative Konstante darstellen, ebenso der von zwei solchen Doppelbindungen, von einer dreifachen Bindung zwischen zwei C-Atomen, von zwei dreifachen Bindungen durch gewisse andere negative Konstanten. Für Benzolderivate ergab sich zunächst ein negativer Anteil für den Benzolring, und außerdem, in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten[1]), verschiedene Werte von p für das gleiche Atom, je nachdem dasselbe am Benzolkern sitzt oder erst in einer „Seitenkette". Drude hatte eine ähnliche Verschiedenheit nur für das C-Atom gefunden, da er nur wenige Benzolderivate untersuchte.

Tabelle 15.

$p.e/m.10^{-7}$ für verschiedene Atome bez. Atomgruppen, Einfluß von mehrfachen Bindungen zwischen C-Atomen auf die Werte $p.e/m.10^{-7}$.

In Methanderivaten oder in Benzolderivaten direkt am Benzolkern			
CH_2	5,65	Cl	6,25
O″ Carbonylsauerstoff	2,01	Br	5,92
O′ Hydroxylsauerstoff	2,51	J	3,73
O< Estersauerstoff	3,53	F	2,21
O in Äthern	2,11	Benzolring	− 7,61
H	1,60	1 Kohlenstoffdoppelbindung ‖	− 5,03
C	2,45	2 Doppelbindungen ‖ ‖	− 6,10
C=O	4,46	1 Acetylenbindung ≡	− 1,82
OH	4,11	Naphthalindoppelring	−20,29
$C\lessdot^{O}_{O-}$	7,99		

1) Zum Beispiel: A. F. Holleman, Organ. Chemie, 4. Aufl. p. 317. Leipzig 1905: „Da die Wasserstoffatome der Seitenkette nicht gleicher Art sind wie die des Kerns, so muß zwischen den in der Seitenkette und den im Kern substituierten Halogenderivaten ein Unterschied zu konstatieren sein, was die Erfahrung auch bestätigt hat." Vgl. auch dort p. 318.

Tabelle 15 (Fortsetzung).

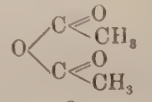
In Benzolderivaten für Atome, die nicht direkt am Benzolkern (C_6) sitzen	
H	1,02
C	2,30
OH	1,84
Cl	3,63
O″+ O<	2,36

O″ ist der Sauerstoff in der Gruppe C=O, O< in der Gruppe $C\lessdot^{O}_{O-C}$, die in den Estern vorkommt; der Sauerstoff in Äthern ist wohl ebenfalls an zwei C-Atome gebunden, das eine dieser C-Atome ist dann aber nicht an O″ gebunden.

Beispiele für die Berechnung von $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ nach Tab. 15.

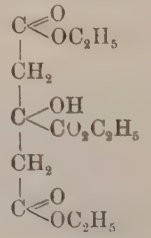
Essigsäureanhydrid, $C_4H_6O_3$:

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ ber. = 4,90 + 9,6 + 8,92 + 3,53 = 26,95.



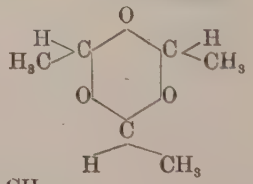
Triäthylcitrat, $C_{12}H_{20}O_7$:

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ ber. = 23,97 + 4,11 + 22,05 + 30,4 = 80,53.



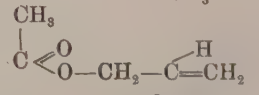
Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$:

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ ber. = 3 .(2,11 + 4,90 + 6,4) = 40,23.



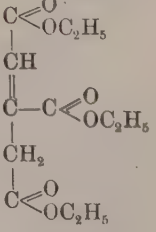
Allylacetat, $C_5H_8O_2$.

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ ber. = 9,80 + 12,8 + 7,99 − 5,03
= 30,59 − 5,03 = 25,56.



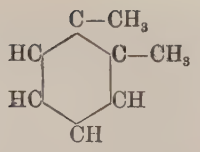
Aconitsaures Äthyl, $C_{12}H_{18}O_6$:

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ ber. = 23,97 + 22,05 + 28,8 − 5,03 = 69,79.



o-Xylol, C_8H_{10}:

$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ ber. $= 19{,}60 + 6{,}4 + 6{,}12 - 7{,}61$
$= 32{,}12 - 7{,}61 = 24{,}51.$



Aus den Si-haltigen Verbindungen ergeben sich für Si ($v = 4$) Werte $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ von 0,14 bis 8,59[1]), also p von 0,1 bis 5,9; *im Mittel* $p = 4$.

Für *Stickstoff* ergeben sich mit Benutzung der Werte aus Tab. 15[2]) mitunter negative Werte für $p \cdot e/m$[3]), die keine physikalische Bedeutung haben; doch zeigen diese Werte einen bestimmten Gang, woraus man schließen kann, daß beim Eintritt von Stickstoff in das Molekül[4]) die Werte p für C, (H), O ... sich ändern. $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ hat nach einer vorläufigen Berechnung aus fünf Substanzen den Wert 4,49 für die Gruppe CH_2. Läßt man $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ für H ungeändert 1,6, dann ergeben sich folgende Zahlen für $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$:

C : 1,29; C=O : 0,85; OH : 2,07; N : 3,55.[5])

Die hiermit berechneten Zahlen sind:

Triäthylamin 35,29; Diäthylamin 26,31; Propylamin 21,82; Hydroxylamin 8,82; Formamid 9,20; β-Methylhydroxylamin 13,31. Dieses Verhalten der stickstoffhaltigen Verbindungen ist ein Beweis dafür, in welch hohem Grade die Grenzwerte p von der Konstitution beeinflußt werden.

Das Verhalten von Substanzen mit einer *Doppelbindung* war von Drude noch nicht untersucht worden. Allerdings befindet sich in den Tabellen bei Drude, l. c. p. 706—709 eine Substanz mit einer Kohlenstoffdoppelbindung, das Tribromäthylen, C_2HBr_3. Daß dieses eine Doppelbindung besitzt, hat Drude jedenfalls übersehen. Hierauf werde ich nachher nochmals zurückkommen. Drude nimmt bei den Benzolderivaten

1) Auch die Atomrefraktion des Siliciums ist nach Abati sehr variabel.

2) Auch mit den von Drude, l. c. p. 717 angegebenen Zahlen.

3) Vgl. Kolumne VIII in Tab. 14.

4) Auch in N-haltigen Benzolderivaten.

5) Den gleichen Wert fand Drude l. c. p. 714 für gasförmigen Stickstoff.

die Benzolformel von Kekulé[1]) an und fährt dann fort: „*p wird durch vorhandene Doppelbindungen kleiner.*“ Da aber verschiedene Theorien für die Struktur des Benzols existieren[2]), so war es nötig, diesen Satz besonders zu beweisen. Meine Rechnungen für Substanzen, bei denen man sogenannte Doppelbindungen als sicher vorhanden annimmt[3]), haben nun tatsächlich gezeigt, daß die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen qualitativ denselben Einfluß hat wie die besondere Art der Bindung im Benzolringe. Auch quantitativ lassen sich die Werte *p* gut darstellen. Bei einigen Substanzen mit Doppelbindungen und bei einigen Benzolderivaten ist die Übereinstimmung zwischen „*p . e/m* beob.“ und „*p . e/m* ber.“ schlecht, so beim crotonsauren Äthyl, aconitsauren Äthyl, Tribromäthylen, Acetylendibromid, Thymol, Methylsalicylsäure und einigen anderen (vgl. Tab. 14). Doch ist hierzu folgendes zu bemerken:

1. Tribromäthylen und Acetylendibromid bildeten auch eine Ausnahme in der Landolt-Brühlschen Theorie.[4])

2. Die Carbonylgruppe in direkter Verkettung mit einem äthylenisch gebundenen Kohlenstoffatom bewirkt eine stärkere Depression von *p* als die Doppelbindung im allgemeinen (bei Acrolein, crotonsaures Äthyl, aconitsaures Äthyl, Methacrylsäure, zimtsaures Äthyl, Zimtaldehyd).

3. Ein Phenylkern, mit dem eine Carbonylgruppe direkt verkettet ist, bewirkt eine stärkere Depression von *p* als der Phenylkern im allgemeinen (bei Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Benzoylchlorid, Phtalylchlorid, Methylsalicylsäure, benzoesaures Methyl, benzoesaures Äthyl).

4. Eventuell kann *k* wesentlich von Null verschieden sein, wodurch die Übereinstimmung etwas besser würde, da dann „*p . e/m* beob.“ größer wird.

2. und 3. stehen im Einklang mit dem von Brühl[5]) gefundenen Verhalten der angegebenen Substanzen bezüglich der

1) P. Drude, l. c. p. 715: „Benzol hat drei, Naphthalin sechs Doppelbindungen.“ Naphthalin hätte übrigens nur *fünf* Doppelbindungen.

2) In dem Lehrbuch der organ. Chemie von A. F. Holleman, 4. Aufl. p. 304—309. 1905 sind drei Benzolformeln erwähnt, die von Baeyer, Kekulé und Thiele.

3) A. F. Holleman, l. c. p. 129—132, 136 unten, 143—147.

4) Weegmann, l. c. p. 269.

5) J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 7. p. 181, 182, 184, 185.

Molekularrefraktion und noch mehr der Molekulardispersion, nur werden diese entsprechend erhöht, während beim Wert p eine Depression erfolgt.

Außerdem zeigen ja die in den Tabellen mehrfach vorkommenden Beispiele, wie verschieden oft die Werte p nach verschiedenen Beobachtern ausfallen trotz Benutzung des gleichen Intervalles H_γ bis H_β, insbesondere beim Hexylen[1]), beim Isoamylformiat (zwei verschiedene Präparate nach Landolt), beim Amylen, beim Cymol. Die bei einigen Methanderivaten vorkommenden größeren Abweichungen erklären sich wohl alle durch geringe Verunreinigungen der Substanzen[2]) oder durch Beobachtungsfehler in der Messung der Dispersion. Der Einfluß von Beobachtungsfehlern[3]) bei n ist für die Berechnung von p nach (28) folgender:

Es ist für $k = 0$:

$$(52) \qquad p \cdot \frac{e}{m} = 3{,}26 \cdot 10^{-4} \frac{M}{d} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} \right) \frac{(n_1^2 - 1)(n_2^2 - 1)}{n_1^2 - n_2^2} .$$

Für das Intervall $H_\gamma H_\beta$ ist

$$\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} = 1{,}07630 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} ,$$

und

$$(53) \qquad \delta\left(p \cdot \frac{e}{m}\right) = 3{,}51 \cdot 10^{+4} \frac{M}{d} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(n_2^2 - 1)^2}{(n_1 - n_2)^2} \frac{\delta n_1}{n} + \frac{1}{2} \frac{(n_1^2 - 1)^2}{(n_1 - n_2)^2} \frac{\delta n_2}{n} \right\}.$$

Ist im günstigsten Falle $\delta n_1 = \delta n_2$, also die Dispersion $n_1 - n_2$ richtig, aber die absoluten Werte n_1, n_2 um den gleichen Betrag falsch, dann ist

$$(54) \qquad \delta\left(p \cdot \frac{e}{m}\right) = 3{,}51 \cdot 10^{+4} \frac{M}{d} \cdot 2 \cdot \frac{(n^2 - 1)}{n_1 - n_2} \delta n .$$

Zur Beurteilung der Unsicherheit des Wertes $p \cdot e/m$ ist die Annahme des ungünstigsten Falles nötig $\delta n_1 = -\delta n_2$ (dies zur

1) Die Molekularrefraktion des Hexylens für unendlich lange Wellen $\frac{M}{d} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ ist nach Landolt und Jahn, l. c. p. 306, 307 wesentlich kleiner als sie nach deren Rechnungen sein sollte, während der Wert $\frac{M}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ für H_α mit den Berechnungen stimmt.

2) Beim Paraldehyd vielleicht auch durch die besondere Konstitution desselben, ebenso bei Hexahydronaphthalin.

3) Der Einfluß eines Fehlers in der Dichte d ist leicht zu beurteilen.

Vereinfachung, im allgemeinen wird $|\delta n_1|$ von $|\delta n_2|$ verschieden sein). Unter dieser Annahme wird

$$\delta\left(p.\frac{e}{m}\right) = 3{,}51\,.\,10^{+4}\,\frac{\mathsf{M}}{d}\,\frac{(n^2-1)^2}{(n_1-n_2)^2}\,\frac{\delta n}{n}. \tag{55}$$

Ist beispielsweise δn_2 positiv und δn_1 negativ $= -\delta n_2$, also die Dispersion zu klein, dann ist $\delta(p\,.\,e/m)$ positiv.

1. Beispiel: Acetylendibromid nach Weegmann[1]) bei 10^0:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= 1{,}57173 \\ n_2 &= 1{,}56160 \end{aligned}\right\} n_1 - n_2 = 10^{-2}; \quad \frac{\mathsf{M}}{d} = 82{,}6\,.$$

Aus (54) folgt für $\delta n = 10^{-5}$:

$$\delta(p\,.\,e/m) = 0{,}0008\,.\,10^7,$$

dagegen aus (55) für $\delta n = \delta n_2 = 10^{-5} = -\delta n_1$:

$$\delta(p\,.\,e/m) = \underline{0{,}04\,.\,10^7};$$

hierbei ist also $\delta(n_1 - n_2) = -\,2\,.\,10^{-5}$.[2])

2. Beispiel: Benzol, nach meinen Messungen

$$\left.\begin{aligned} n_{11} &= 1{,}50238 \\ n_{16} &= 1{,}49260 \end{aligned}\right\} n_1 - n_2 = 10^{-2}; \quad \frac{\mathsf{M}}{d} = 88{,}6\,.$$

$\frac{1}{\lambda_{11}^2} - \frac{1}{\lambda_{16}^2} = 1{,}2\,.\,10^8$, also ist in (55) 3,51 durch 3,8 zu ersetzen; dann folgt aus (55) für $\delta n = 10^{-5}$, also

$$\delta(n_1 - n_2) = -\,2\,.\,10^{-5}\colon\ \delta(p\,.\,e/m) = \underline{0{,}03\,.\,10^7}.$$[3])

3. Beispiel: Silberbromid, nach Wernicke[4])

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= 2{,}3140 \\ n_2 &= 2{,}2533 \end{aligned}\right\} n_1 - n_2 = 6\,.\,10^{-2}; \quad \frac{\mathsf{M}}{d} = 30\,.$$

$\frac{1}{\lambda_F^2} - \frac{1}{\lambda_D^2} = 1{,}35\,.\,10^8$, also ist in (55) 3,51 durch 4,5 zu ersetzen, dann folgt aus (55) für $\delta n = 10^{-3}$, also

$$\delta(n_1 - n_2) = -\,2\,.\,10^{-3}\colon\ \delta(p\,.\,e/m) = \underline{0{,}3\,.\,10^7}.$$

---

1) Weegmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 236. 1888.

2) Entsprechend dem bei Messung der Temperatur und der entsprechenden Ablenkung bei Weegmann, l. c. p. 227 angegebenen möglichen Fehler.

3) Vgl. p. 56 oben meiner Arbeit.

4) Tabellen von Landolt-Börnstein p. 388. 1894.

Dieses dritte Beispiel habe ich gewählt als Ergänzung zu einer Bemerkung von Drude.[1]) Dieses Beispiel zeigt nämlich, daß es immerhin möglich ist, daß $p.e/m$ für Silberbromid gerade so groß ist wie für Silberchlorid, oder sogar größer. Außerdem ist auch hier eine Abweichung von der Additionsregel gar nicht merkwürdig[2]), da die ultravioletten Absorptionen sich auch noch in das sichtbare Spektrum fortsetzen. Brom- und Jodsilber absorbieren nämlich nach Wernicke[3]) die Strahlen im Gebiet H_γ völlig, nur Chlorsilber läßt H_γ durch; die Brechungsexponenten können um 1.10^{-3} unsicher sein.[4])

Drude bemerkt[5]): „Innerhalb 0° bis 20° variiert $p.e/m$ nicht merklich mit der Temperatur.“ Ich untersuchte daher die Veränderung von $p.e/m$ mit der Temperatur für sieben Flüssigkeiten.[6]) Nach Beobachtungen von Landolt ist $p.e/m.10^{-7}$ für Wasser: 4,51 bei 15°, 4,55 bei 20°, 4,62 bei 30°; nach Wüllner für Schwefelkohlenstoff: 8,85 bei 10°, 8,84 bei 20°; nach Weegmann für Benzol: 16,84 bei 10°, 16,92 bei 20°, 17,02 bei 30°; außerdem nach Weegmann:

	Äthylenchlorid	Äthylenbromid	Acetylendibromid	Anilin
10°	24,14	23,17	19,31	15,60
20	24,11	23,32	19,18	15,60

Also bleibt bei drei Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Äthylenchlorid, Anilin) $p.e/m$ ungeändert bei Steigerung der Temperatur von 10° auf 20°, bei *Benzol*, *Wasser*, Äthylenbromid nimmt $p.e/m$ ein wenig zu, bei Acetylendibromid ab; doch können diese Veränderungen eventuell durch kleine Beobachtungsfehler verursacht sein.[7]) Man kann also innerhalb der gewöhnlich vorkommenden Temperaturen (10°—30°) die Werte $p.e/m$ für dieselbe Substanz als konstant annehmen; jedenfalls

1) P. Drude, l. c. p. 718 unten u. 719.
2) Ebenso bei Methylenjodid, CH_2J_2.
3) W. Wernicke, Pogg. Ann. 142. p. 570. 1871.
4) W. Wernicke, l. c. p. 571.
5) P. Drude, l. c. p. 707. Anm. 1.
6) Angabe des Beobachtungsmaterials bei Tab. 1.
7) Vgl. p. 77 und 78 meiner Arbeit.

ist der Einfluß von geringen Verunreinigungen der Substanz viel größer als der Einfluß einer Temperatursteigerung um 20°.

Endlich habe ich die Beobachtungen von Walter[1]) und von Martens[2]) über die Dispersion des Diamanten zur Neuberechnung des Grenzwertes für die Zahl schwingungsfähiger Elektronen pro Kohlenstoffatom verwendet.[3]) Die Dichte $d = 3{,}52$ habe ich angenommen nach Landolt-Börnsteins Tabellen.[4])

Aus den Beobachtungen von Walter berechne ich ($k = 0$ angenommen) $p \,.\, e/m \,.\, 10^{-7}$ im Mittel 4,09, nämlich $4{,}09_3$ (H_ε und H_β); $4{,}09_7$ (H_β und D); $4{,}07_5$ (D und H_α); aus den Beobachtungen von Martens: im Mittel 3,94, nämlich $3{,}87_2$ (313 und 361 $\mu\mu$); $4{,}05_4$ (361 und 467 $\mu\mu$); $3{,}89_9$ (467 und 589 $\mu\mu$). Hieraus folgt zunächst[5]), daß k sicher von Null verschieden ist. Martens[6]) berechnet folgende Konstanten der Formel (11a) aus seinen Beobachtungen:

$$(11a) \qquad n^2 = \mathfrak{m} + \frac{\mathfrak{m}' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2}.$$

$$\lambda' = 124{,}56 \,.\, 10^{-7} \text{ cm};$$

$$\mathfrak{m} = 1{,}8755, \text{ also } \mathfrak{N}_0 \vartheta_0 = 0{,}8755;$$

$$\mathfrak{m}' = D = 3{,}7905; \; \sum \mathfrak{m}' = 5{,}6660 = a^2;^{7})$$

die hierbei vorkommende größte Abweichung zwischen beobachtetem und berechnetem Brechungsexponent ist $-\,7 \,.\, 10^{-4}$. Es wäre sehr leicht möglich, daß die Formel (11) oder (2), die den Einfluß der ultraroten Absorption nicht vernachlässigt, die Beobachtungen von Martens besser darstellt.[8]) Aus den

---

1) B. Walter, Wied. Ann. **42.** p. 505—510. 1891.

2) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **8.** 459—465. 1902.

3) Veranlaßt durch eine Bemerkung Drudes, p. 709, Anm. 1.

4) 3. Aufl. p. 226. 1905.

5) Vgl. p. 22 unten meiner Arbeit.

6) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **8.** p. 459—465. 1902.

7) Die Dielektrizitätskonstante des Diamanten ist nach W. Schmidt (Ann. d. Phys. **11.** p. 121. 1903) = 5,50 für $\lambda = 75$ cm [Drudesche Methode], nach v. Pirani (Fortschritte der Physik, **59.** II. p. 33, 34. 1903) für Diamant (möglicherweise mit metallischen Einschlüssen) $\varepsilon = \underline{16{,}47}$ für $\lambda = \infty$.

8) Vgl. z. B. meine Rechnungen für Benzol.

von Martens angegebenen Konstanten berechne ich nach (28) und (29) $p \cdot e/m = 4{,}11 \cdot 10^7$ für $\lambda = \infty$

$$p_v \cdot \frac{e}{m} = 2{,}72 \cdot 10^7 \text{ nach (12) und (17).}$$

Nach all diesem ist es sehr wahrscheinlich, daß der Diamant mehr als eine ultraviolette Eigenschwingung besitzt; der für $\lambda = \infty$ berechnete Grenzwert für die Summe schwingungsfähiger Elektronen pro Kohlenstoffatom ist $p = 2{,}7 \cdot [v = 4]$.

§ 7. Zusammenfassung und Schluß.

1. Das Abbesche Spektrometer, bei dem das Prinzip des in sich zurückkehrenden Strahles zur Messung des Brechungsexponenten und der Dispersion verwendet wird, erweist sich auch bei Benutzung von Bogenspektren als sehr geeignet, die Dispersion von Flüssigkeiten rasch und sehr genau zu messen, wenn die zur Dispersionstrommel gehörige Schraube fehlerfrei ist oder wenn die periodischen Fehler der Schraube für ihre einzelnen Teile bestimmt sind. Eines der Haupterfordernisse bei genauen Dispersionsmessungen ist eine möglichst konstante Temperatur des zu untersuchenden Körpers.

2. Für die drei von mir untersuchten Flüssigkeiten, Benzol, α-Monobromnaphthalin und Methyljodid, bestimmte ich, soweit dies aus Beobachtungen nur im sichtbaren Spektrum möglich ist, die Konstanten der vierkonstantigen Dispersionsformel

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_v^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2} \quad \text{oder} \quad n^2 = -k\lambda^2 + \mathfrak{m} + \frac{\mathfrak{m}'\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_v^2},$$

für die noch keine Bestimmungen vorlagen. Die hieraus gezogenen Schlüsse auf die Lage der Absorptionsgebiete im Ultraviolett und Ultrarot wurden, soweit überhaupt Beobachtungen vorhanden waren, durch die Erfahrung bestätigt. Die Vorausberechnung des Koeffizienten k, der den Einfluß der ultraroten Absorptionen auf den Brechungsindex darstellt, nach der Drudeschen Formel $k = 0{,}296 \cdot 10^8 d \cdot v^2/\mathsf{M}^2$ ergibt für Benzol und α-Monobromnaphthalin viel größere Werte als die Beobachtung.

3. Für die Wellenlänge $\lambda = 0$ folgt aus der Elektronentheorie der Brechungsindex $n = 1$ und der Absorptionsindex $\varkappa = 0$.

4. Die Beweglichkeit ϑ_k der Elektronengattungen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett nimmt bei durchsichtigen Flüssigkeiten im Mittel ab mit steigender Temperatur für das Intervall 0—30° (für manche Flüssigkeiten auch in viel größeren Intervallen); hieraus folgt bei Steigerung der Temperatur eine Verschiebung der Absorptionsgebiete nach kürzeren Wellenlängen. Bei den festen Körpern bewirkt eine Temperaturerhöhung unter konstantem Druck im Mittel eine Zunahme der Beweglichkeit der Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett und im sichtbaren Spektrum und eine Verschiebung der Absorptionsstreifen nach größeren Wellenlängen. Diese Abhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit von Temperatur und Druck erklärt auch die Änderung von $\frac{n^2-1}{d}$ $\left(\text{und } \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d}\right)$ mit Temperatur und Druck. Über die Abhängigkeit der Beweglichkeit der positiv geladenen Atomgruppen von Temperatur und Druck läßt sich nichts Bestimmtes aussagen, da der Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen auf den Brechungsindex viel kleiner ist als derjenige der ultravioletten Eigenschwingungen. Wird überhaupt der Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen berücksichtigt, so geschieht dies meist durch das Glied $-k\lambda^2$ in der Dispersionsformel; k ändert sich aber so mit Temperatur und Druck, daß stets die Gleichung gilt:

$$\frac{\text{Veränderung von } k}{k} = \frac{\text{Veränderung der Dichte}}{\text{Dichte}},$$

wobei es gleichgültig ist, wie sich die Beweglichkeiten der ultraroten Ionengattungen ändern.

5. Aus dem von Drude gegebenen Kriterium folgt, daß Benzol, α-Monobromnaphthalin und Methyljodid und wohl die meisten organischen Verbindungen mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzen.

6. Der Grenzwert p der Summe schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül kann im Intervall 10—30° als unabhängig von der Temperatur angesehen werden und wächst mit wachsender Wellenlänge. Es muß daher zur Vergleichung der Zahlen p bei verschiedenen Substanzen ein bestimmtes Intervall im Spektrum, etwa das der beiden Wasserstofflinien H_γ und H_β, verwendet werden. Die Zahlen p sind sehr empfindlich gegen-

über geringen Verunreinigungen einer Substanz, zeigen also dasselbe Verhalten wie die Brühlsche Molekulardispersion.

7. Der Einfluß einer doppelten oder äthylenischen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Molekül auf die Grenzwerte p läßt sich durch eine negative Konstante ausdrücken. Durch Doppelbindungen erhält also die Beweglichkeit der (ultravioletten) Elektronen stärkere relative Verschiedenheiten, gerade so wie durch die besondere Art der Bindung zwischen den sechs Kohlenstoffatomen im Benzolkern. Substanzen mit zwei Doppelbindungen im Molekül sind ebenfalls durch eine negative Konstante charakterisiert, die jedoch dem Absolutwert nach nicht doppelt so groß ist wie bei einer Doppelbindung. Die dreifache Bindung oder Acetylenbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen verhält sich qualitativ ähnlich wie eine Doppelbindung, hat aber geringeren Einfluß auf p als diese. Die Grenzwerte p für ein Atom sind verschieden, je nachdem dasselbe direkt am Benzolkern oder erst in einer Seitenkette sich befindet. Tritt Stickstoff in das Molekül einer organischen Verbindung ein, dann ändern sich die Grenzwerte p für C, (H), O.

8. Durch die von mir ausgeführten Rechnungen ist die Drudesche Theorie derart erweitert worden, daß sie der Landolt-Brühlschen Theorie der Molekularrefraktion und Molekulardispersion ebenbürtig an die Seite tritt. Die Grenzwerte p haben mit der Molekulardispersion die Eigenschaft gemeinsam, daß sie in hohem Grade von der chemischen Zusammensetzung der Substanz abhängig sind und können ebenso wie die Molekulardispersion zur Prüfung der Reinheit einer Substanz verwendet werden.

Lebenslauf.

Am 11. April 1884 wurde ich, Heinrich Valentin Erfle, als Sohn des Bezirksbaumeisters Heinrich Erfle zu Dürkheim a. Haardt geboren. Ich besuchte vom September 1894 bis 1900 die Realschule zu Neustadt a. Haardt, vom September 1900—1902 die mechanisch-technische Abteilung der Industrieschule Kaiserslautern, welche ich im Juli 1902 mit dem Reifezeugnis zum Übertritt an die technische Hochschule verließ, um Mathematik und Physik zu studieren. Während meiner Studienzeit (Oktober 1902 bis August 1906) nahm ich an der technischen Hochschule und an der Universität München teil an den Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten:

Anding, v. Baeyer, v. Braunmühl, Burmester, Doehlemann, v. Dyck, Ebert, Emden, Ewers, Finsterwalder, Fischer, Föppl, Graetz, Knoblauch, Korn, Kutta, Lindemann, Muthmann, Oebbeke, Pringsheim, v. Reber, v. Reinhardstöttner, Röntgen, Sulger-Gebing.

Seit dem 1. November 1906 bin ich Assistent am physikalischen Institut der technischen Hochschule München.